

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-307839

(P2003-307839A)

(43)公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	データコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	4 H 0 0 6
C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
220/18		220/18	
220/26		220/26	

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 66 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-112372(P2002-112372)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成14年4月15日 (2002.4.15)

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

(54)【発明の名称】 レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 感度、解像力及びプロファイルが優れたレジ
スト組成物を提供する。

【解決手段】活性光線又は放射線の照射により酸を発生
する、-CON-結合又は-SO₂N-結合を有する基
を含有する特定のスルホニウム化合物を含有することを
特徴とするレジスト組成物。

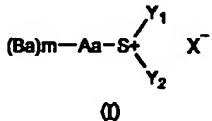
最終頁に続く

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化1】

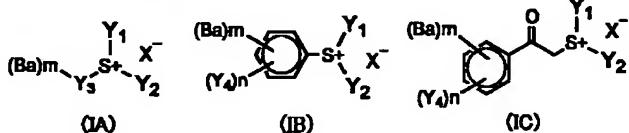


一般式(I)中、

Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、又はオキソアラルキル基を表す。 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成しても良い。 Aa は、単結合又は有機基を表す。 Ba は、 $-\text{CON}(\text{Ra})-$ 結合を有する基又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Ra})-$ 結合を有する基を表す。 Ra は、水素原子又はアルキル基を表す。 m は1～3の整数を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項2】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、及び、

(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶*

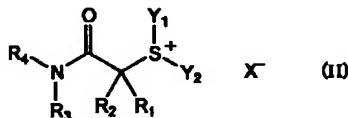


一般式(IA)～(IC)中、

Y_1 ～ Y_2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基又はオキソアラルキル基を表す。 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成しても良い。 Y_3 は、アルキレン基を表す。 Y_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。 Ba は、 $-\text{CON}(\text{Ra})-$ 結合を有する基又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Ra})-$ 結合を有する基を表す。 Ra は、水素原子又はアルキル基を表す。 m は1～3の整数を表す。 n は0～4の整数を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項4】(A) の化合物が下記一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】



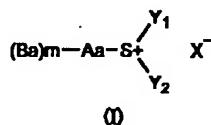
一般式(II)中、

R_1 ～ R_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基を表す。 R_3 ～ R_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。 R_1 ～ R_4 の少なくとも2つが結合して、单環又は多環構造を形成して※50

2

*解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化2】



一般式(I)中、

Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、又はオキソアラルキル基を表す。 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成しても良い。 Aa は、単結合又は有機基を表す。 Ba は、 $-\text{CON}(\text{Ra})-$ 結合を有する基又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Ra})-$ 結合を有する基を表す。 Ra は、水素原子又はアルキル基を表す。 m は1～3の整数を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項3】(A) の化合物が下記一般式(IA)～(IC)で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化3】

※も良い。また生成された環がヘテロ原子を含有しても良い。 Y_1 ～ Y_2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、オキソアラルキル基を表す。 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成しても良い。 X^- は、非求核性アニオンを表す。

【請求項5】(B) の樹脂が、ヒドロキシスチレン構造単位を有することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】(B) の樹脂が、单環又は多環の脂環炭化水素構造を有することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】(B) の樹脂が、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂である請求項2～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

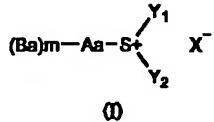
【請求項8】更に、(C) 酸の作用により分解して、アルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項2～7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、(C) 酸の作用により分解して、アルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物

3

(D) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化5】



一般式(I)中、

Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、又はオキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Aaは、単結合又は有機基を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

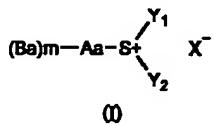
【請求項10】更に、(F) 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項2～9のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】更に、(G) フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する請求項2～10のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】更に、(H) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項2～11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項13】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する一般式(I)で表される化合物、(D) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂、(E) 酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化6】



一般式(I)中、

Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、又はオキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Aaは、単結合又は有機基を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【請求項14】更に、(F) 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項13に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項15】更に、(G) フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する請求項13又は14のいずれか

10

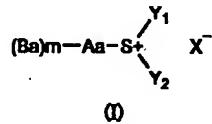
4

に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項16】更に、(H) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項13～15のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項17】一般式(I)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物。

【化7】



一般式(I)中、

Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、又はオキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Aaは、単結合又は有機基を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線などの露光源、および電子線などによる照射源とする場合に好適なレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化学增幅系レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】KrFエキシマレーザーを露光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学增幅系でも十分ではなかった。また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ.Vac.Sci.Technol.

B9, 3357(1991)に記載されているが、こ

50

のポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッティングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0005】また、特開平10-73919、特開平10-133371、EP1113334Aに2-オキソアルキルスルホニウム塩を含有するレジスト組成物が記載されている。これらの組成物は短波の光に対する透明性が高い利点はあるものの、あまりにも透明性が高すぎて多量に添加しないと感度が低下するという問題があった。一方、一般に用いられているトリフェニルスルホニウム塩は吸収の高い芳香環を多数含有しているため多量に添加すると膜の底部まで光が届かず、テーパーと呼ばれるプロファイルになったり解像力が低下するといった問題があった。

【0006】

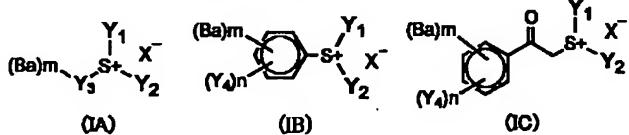
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、感度、解像力及びプロファイルが優れたレジスト組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記構成のレジスト組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【0009】*



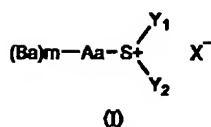
【0014】一般式(IA)～(IC)中、Y₁～Y₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基又はオキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Y₃は、アルキレン基を表す。Y₄は、各々独立に、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。nは0～4の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0015】(4) (A) の化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【化10】

*【化8】



【0010】一般式(I)中、Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基又はオキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Aaは、単結合又は有機基を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

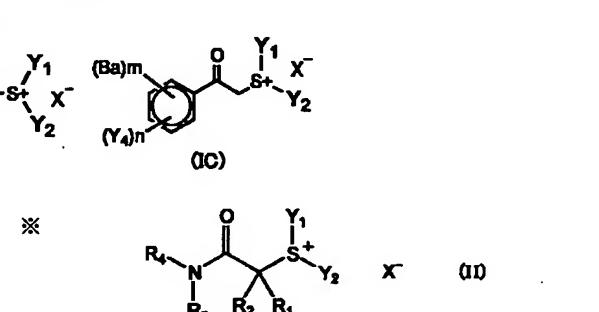
【0011】以下に、好ましい態様を記載する。

(2) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式(I)で表される化合物、及び、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0012】(3) (A) の化合物が下記一般式(I A)～(I C)で表される化合物のいずれかであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のレジスト組成物。

【0013】

【化9】



【0017】一般式(II)中、R₁～R₄は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基を表す。R₃～R₄は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。R₁～R₄の少なくとも2つが結合して、单環又は多環構造を形成しても良い。また生成された環がヘテロ原子を含有しても良い。Y₁～Y₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、オキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0018】(5) (B) の樹脂が、ヒドロキシスチレン構造単位を有することを特徴とする前記(2)～(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

(6) (B) の樹脂が、单環又は多環の脂環炭化水素構造を有することを特徴とする前記(2)～(4)に記載

のポジ型レジスト組成物。

(7) (B) の樹脂が、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂である前記(2)～(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】(8) 更に、(C) 酸の作用により分解して、アルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有することを特徴とする前記(2)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0020】(9) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式(I)で表される化合物、(C) 酸の作用により分解して、アルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(D)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0021】(10) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記一般式(I)で表される化合物、(D)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂、(E) 酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【0022】(11) 更に、(F) 塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載のレジスト組成物。

(12) 更に、(G) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する前記(1)～(11)のいずれかに記載のレジスト組成物。

(13) 更に、(H) 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する前記(1)～(12)のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0023】(14) 上記一般式(I)で表される放射線の照射により酸を発生する化合物。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明に係わるレジスト組成物としては、化学增幅系ポジ型レジスト組成物及び化学增幅系ネガ型レジスト組成物を挙げることができる。本発明に係わる化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物及び(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂を含有し、必要に応じて更に(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有するか、或いは(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物、(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂及び(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有する。本発明に係わる化学增幅系ネガ

型レジスト組成物は、(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物、(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂及び(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤を含有する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0025】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物(以下、「(A)成分」、「(A)の化合物」ともいう)本発明に係わるレジスト組成物は、酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する前記一般式(I)で表される化合物を含有する。尚、前記一般式(I)で表される化合物は、新規な光酸発生剤であり、本発明のレジスト組成物における(A)成分として特に有用である。

【0026】一般式(I)中、Y₁及びY₂は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、オキソアルキル基、オキソアラルキル基を表す。Y₁とY₂が結合して環を形成しても良い。Aaは、単結合又は有機基を表す。Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。Raは、水素原子又はアルキル基を表す。mは1～3の整数を表す。X⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0027】Y₁及びY₂のアルキル基は、好ましくは炭素数1～30のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げができるが、これらは更に置換基を有していても良い。Y₁及びY₂のアリール基は、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げができるが、これらは更に置換基を有していても良い。Y₁及びY₂のアラルキル基は、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げができるが、これらは更に置換基を有していても良い。複素環基とは、例えば炭素数4～14のアリール基等の芳香族基

30 40 に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。Y₁及びY₂の複素環基としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0028】Y₁及びY₂のオキソアルキル基は、前述のアルキル基のいずれかの位置にオキソ基が結合したものであり、2-オキソアルキル基が好ましい。Y₁及びY₂のオキソアラルキル基は、前述のアラルキル基のいずれかの位置にオキソ基が結合したものであり、好ましくは2-オキソアラルキル基が好ましい。

【0029】 Y_1 と Y_2 とは結合して、一般式(I)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ベンチレン基を挙げることができる。また、 Y_1 と Y_2 と結合して、一般式(I)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。更に、Ba、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0030】Aaは単結合又は有機基を表す。(Ba) $m-Aa-$ は、m個のBaがAaに置換していることを意味する。Aaが単結合のとき、mは1となる。Aaの有機基としては、好ましくは炭素数1～30の有機基であり、より好ましくはアルキル基(好ましくは炭素数1～10)又はアリール基(好ましくは炭素数5～10)を挙げることができる。また、アルキル基は、連結鎖中に、アリーレン基(例えばフェニレン基)、エーテル結合、エステル結合、又は-C(=O)-を有していてもよい。これらのアルキル基、アリール基、アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アリール基(例えばフェニル基)、ニトロ基、ハログン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等を挙げることができる。アリール基及びアリーレン基については、更にアルキル基(好ましくは炭素数1～5)を挙げることができる。

【0031】Baは、-CON(Ra)-結合を有する基又は-SO₂N(Ra)-結合を有する基を表す。前記-CON(Ra)-結合を含有する結合様態としては、例えば-CONH-、-CON(Ra')-、-C_{ONHCO}-、-CONHSO₂-等を挙げができる。但し、Ra'はアルキル基を表す。

【0032】Baとして好ましくは、炭素数1～30であり、より具体的には、-CONH₂、-CONH(Rb)、-CON(Ra')(Rb)、-CONHCO(Rb)、-CONHSO₂(Rb)、-NHCO(Rb)、-N(Ra')CO(Rb)、-SO₂NH₂、-SO₂NH(Rb)、-SO₂N(Ra')(Rb)、-SO₂NHCO(Rb)、-SO₂N(Ra')CO(Rb)を挙げができる。Rbは、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基を表す。Ra、Rbにおけるアルキル基、Rbにおけるアリール基は、各々、前記Y₁～Y₂で挙げたものと同様である。Ra'とRbは結合して環を形成してもよい。また、その環はヘテロ原子、オキソ基を含有していてもよい。

【0033】X⁻の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン、PF₆⁻、BF₄⁻等を

挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。また、X⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸アニオンが好ましい。

【0034】スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

10 カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0035】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ベンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げができる。

20 アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0036】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリ

30 ル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハログン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。また、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基はハログン原子で更に置換されていてもよい。

【0037】ハログン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、

40 プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ベンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等を挙げができる。

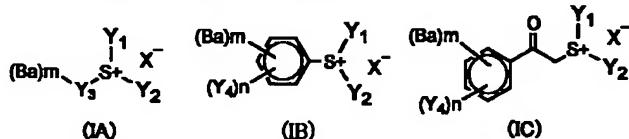
【0038】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアル

11

キル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6~12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェニル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0039】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基等を挙げができる。また、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基はハロゲン原子で更に置換されていてもよい。

【0040】ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにお*20



【0045】一般式(IA)~(IC)中、Y₁、Y₂、Ba、m、X⁻は一般式(I)で挙げたものと同様である。Y₃は、アルキル基を表す。Y₄は、各々独立に、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表す。nは0~4の整数を表す。

【0046】Y₃のアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状であってもよく、好ましくは炭素数1~20、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を挙げができる。また、アルキル基中にヘテロ原子、オキソ基を有していてもよい。

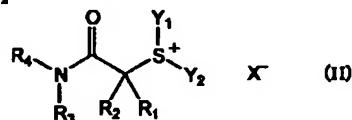
【0047】Y₄のアルキル基は、Y₁及びY₂としてのアルキル基と同様である。

【0048】Y₄のアルコキシ基としては、好ましくは、炭素数1~8であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基を挙げができる。

【0049】また、本発明の(A)の化合物は、下記一般式(II)で表される化合物であることが好ましい。

【0050】

【化12】



【0051】一般式(II)中、Y₁及びY₂、X⁻は一般※50い。

12

*けるアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基等を挙げができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げができる。

【0041】他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0042】X⁻の非求核性アニオンとしては、1位がフッ素置換されたスルホン酸のアニオンが好ましく、更に好ましくはパーフロロアルカンスルホン酸のアニオンである。

【0043】本発明の(A)の化合物は、下記一般式(I A)~(I C)で表される化合物のいずれかであることが好ましい。

【0044】

【化11】

※式(I)で挙げたものと同様である。R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基を表す。R₃及びR₄は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。R₁~R₄の少なくとも2つが結合して、単環又は多環構造を形成しても良い。また生成された環がヘテロ原子を含有しても良い。

【0052】R₁~R₄のアルキル基としては、好ましくは炭素数1~10のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、シクロベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を挙げができるが、これらは更に置換基を有していても良い。

【0053】R₁~R₄の少なくとも2つが結合して、単環又は多環構造を形成しても良い。この場合、R₁~R₅の内の少なくとも2つが結合して形成する基としては、炭素数4~10のアルキレン基が好ましく、例えばブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基等を挙げができる。また生成された環がヘテロ原子を含有しても良い。

【0054】R₁~R₅の少なくとも2つが結合して、単環又は多環構造を形成しても良い。この場合、R₁~R₅の内の少なくとも2つが結合して形成する基としては、炭素数4~10のアルキレン基が好ましく、例えばブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基等を挙げができる。また生成された環がヘテロ原子を含有しても良い。

【0054】更に、R₁～R₄のいずれか、若しくは、Y₁又はY₂のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、一般式(II)の構造を2つ以上有していてよい。

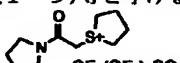
【0055】上記の異なる置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等を挙げることができ。*

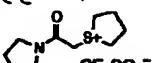
*る。

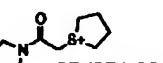
【0056】以下に、本発明の(A)成分の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

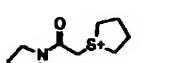
【0057】

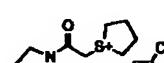
【化13】

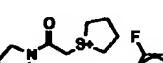
(I-1) 

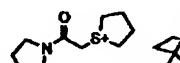
(I-2) 

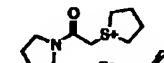
(I-3) 

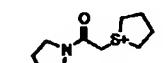
(I-4) 

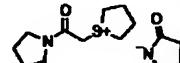
(I-5) 

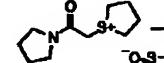
(I-6) 

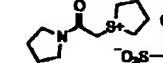
(I-7) 

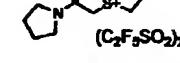
(I-8) 

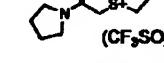
(I-9) 

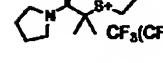
(I-10) 

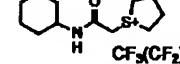
(I-11) 

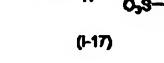
(I-12) 

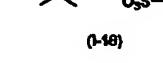
(I-13) 

(I-14) 

(I-15) 

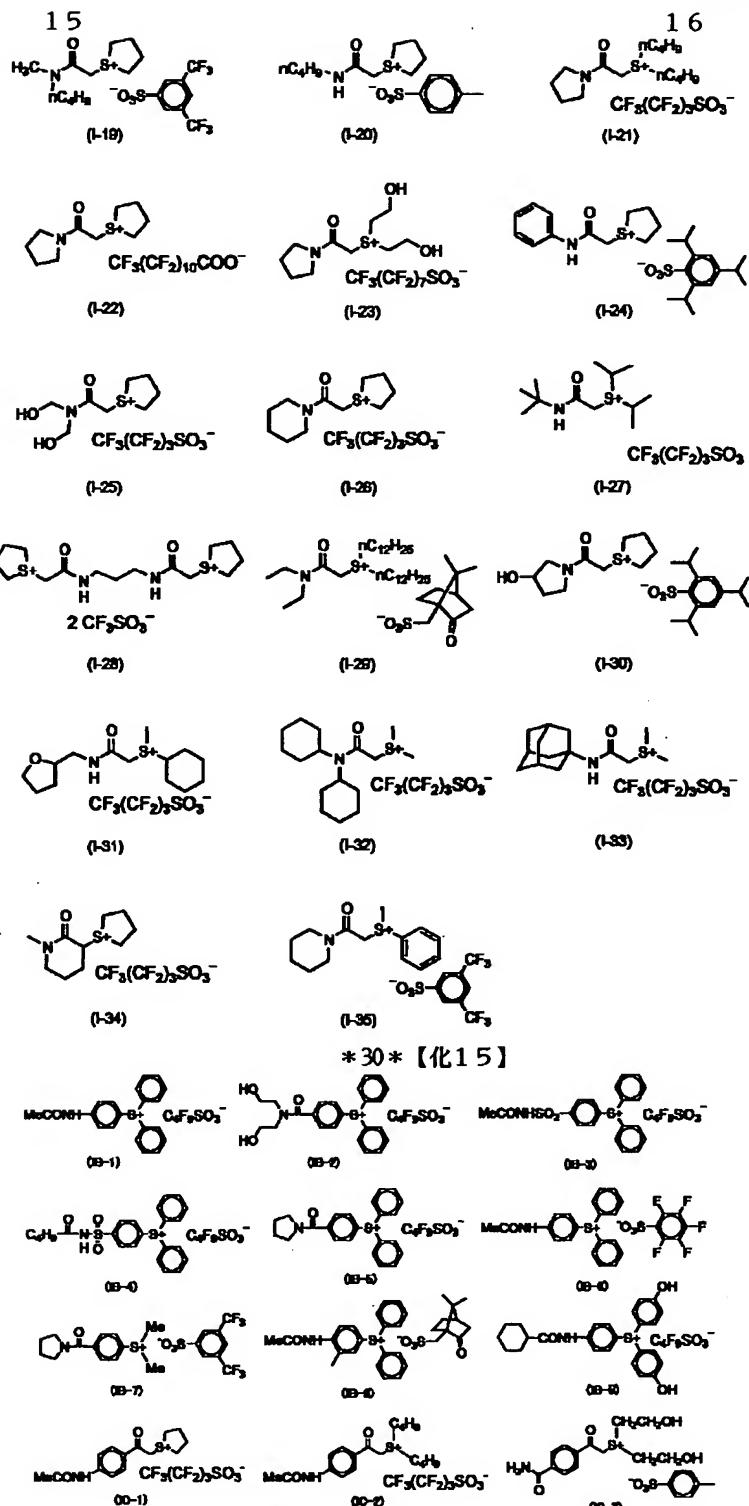
(I-16) 

(I-17) 

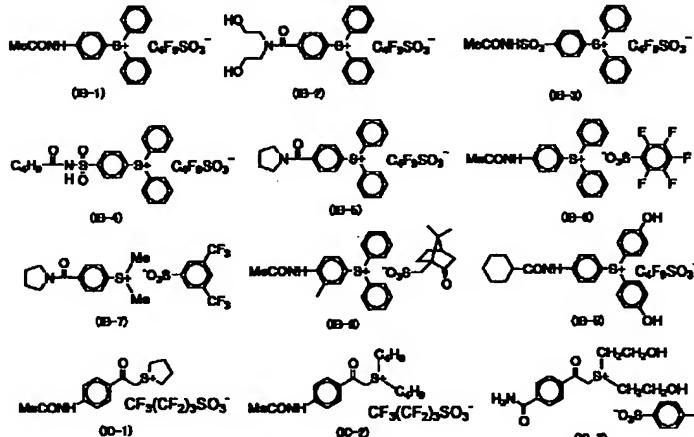
(I-18) 

【0058】

※ ※ 【化14】



【0059】



【0060】一般式(I)で表される化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0061】一般式(I)で表される化合物は塩基性条件下、1級または2級アミンと2-ハロゲン化アセチルハロゲニドを反応させて、2-ハロゲン化アセチルアミ

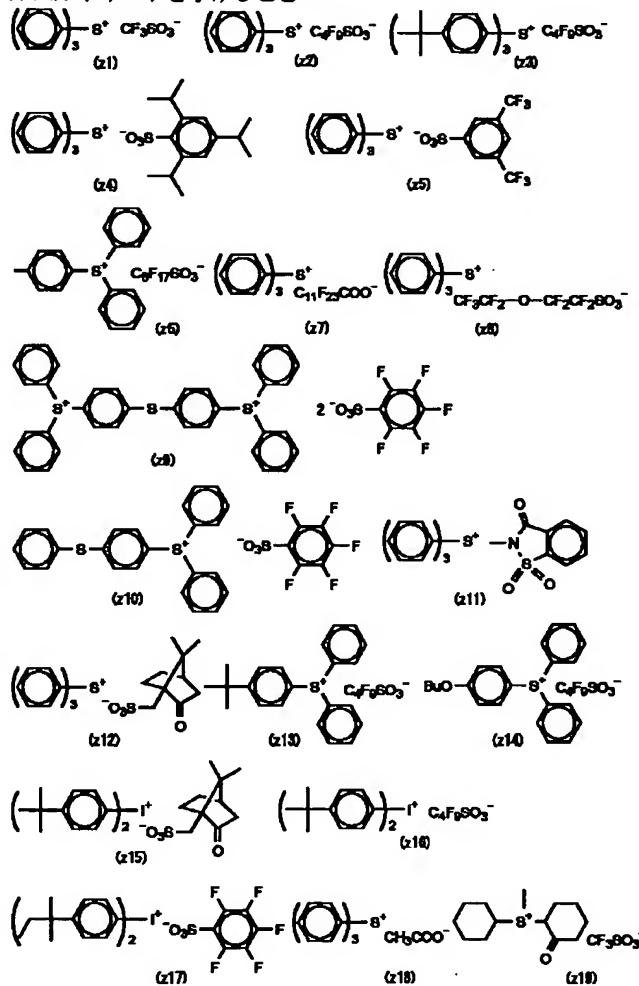
30【化15】
※ド誘導体へ導いたのち、対応するスルフィド化合物と無触媒または触媒存在下反応させてスルホニウム塩を合成した後、対応するアニオンへ塩交換することによって合成した。

【0062】(A)成分の化合物の本発明のレジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1

～20重量%が好ましく、より好ましくは0.2～7重量%、更に好ましくは0.2～5重量%である。

【0063】(A)成分以外の併用しうる酸発生化合物
本発明においては、成分(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。本発明の(A)成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(A)/その他の酸発生剤)で、通常100/0～20/80、好ましくは100/0～40/60、更に好ましくは100/0～50/50である。そのような併用可能な光酸発生剤として
は、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0064】例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げること*



【0069】

※ ※【化17】

*ができる。

【0065】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0066】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

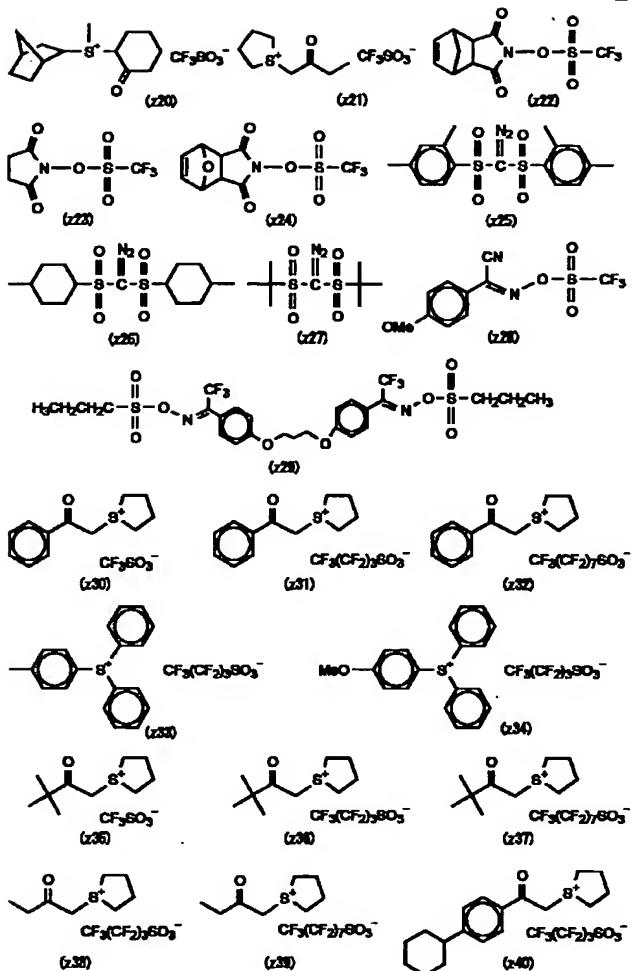
【0067】併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0068】

【化16】

19

20



【0070】〔2〕(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（以下、「成分(B)」ともいう）

本発明の化学增幅系ポジ型レジスト組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0071】酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOH基、-OH基の水素原子を酸分解性基で置換した基である。酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0072】これら酸で分解し得る基が側鎖として結合*50 23860号、同4-251259号等に開示されてい

する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0073】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23°C)して170Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330Å/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0074】本発明に用いられる成分(B)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されてい

21

るよう、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0075】本発明に使用される成分(B)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0076】p-t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4-t-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

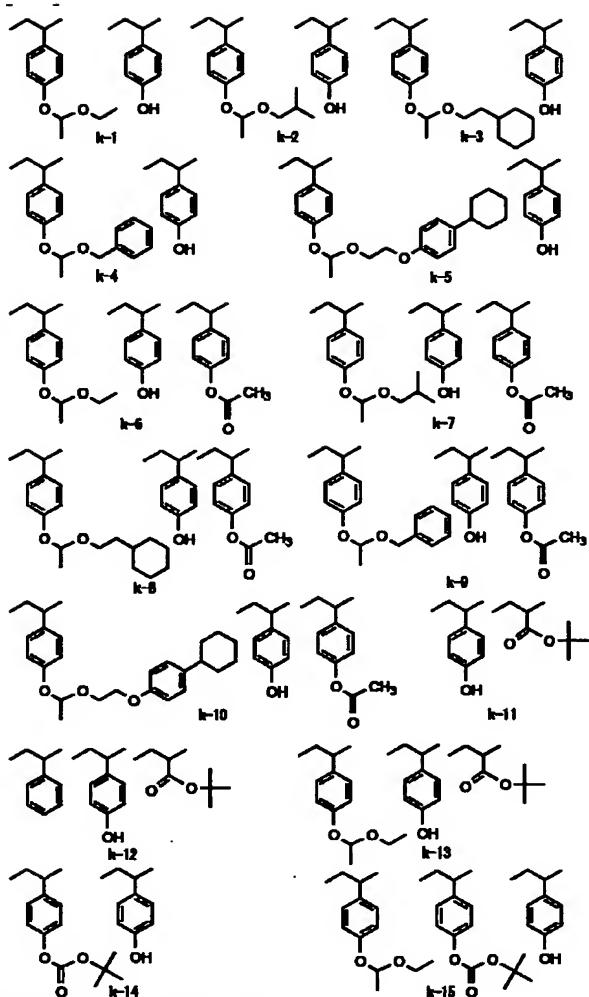
22

【0077】p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スマロニトリル共重合体、t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0078】

【化18】

23



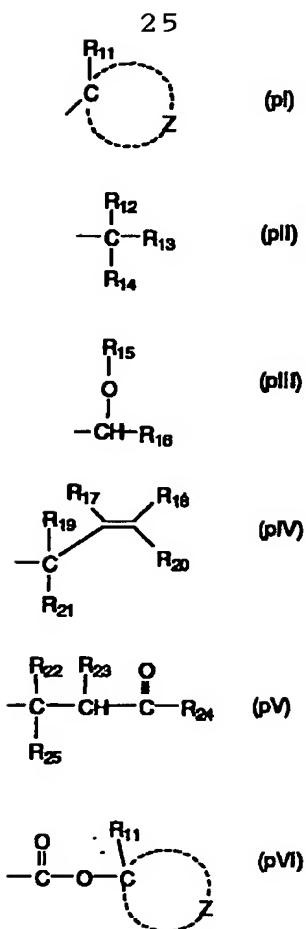
【0079】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸
30
で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護さ
れていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、B/
(B+S)で表される。含有率は、好ましくは0.01
～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好
ましくは0.05～0.40である。

【0080】本発明に係わるポジ型レジスト組成物にA
r Fエキシマーレーザー光を照射する場合には、(B)成
分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、
酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度
が増加する樹脂であることが好ましい。
40

【0081】単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、
酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度
が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹
脂」ともいう）としては、下記一般式（p I）～一般式
(p VI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有
する繰り返し単位及び下記一般式(II-AB)で示される
繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有
する樹脂であることが好ましい。

【0082】

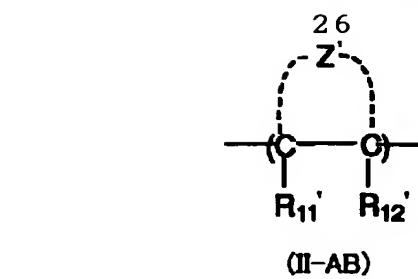
【化19】



【0083】(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-アプロビル基、イソアプロビル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂～R₂₅は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0084】

【化20】

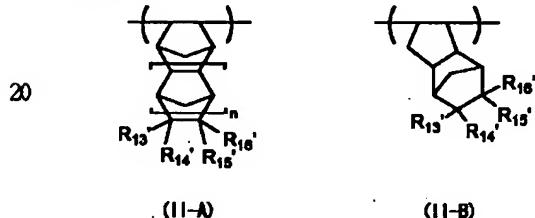


【0085】式(II-AB)中：R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0086】また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0087】

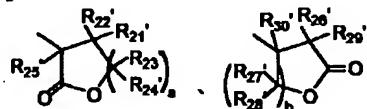
【化21】



【0088】式(II-A)、(II-B)中：R₁₃'～R₁₆'は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R₁₇'、又は置換基を有してもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ここで、R₅は、置換基を有してもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO₂-又は-NHSO₂NH-を表す。A'は単結合又は2価の連結基を表す。また、R₁₃'～R₁₆'のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。R₁₇'は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、置換基を有してもよいアルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆又は下記の-Y基を表す。R₆は、置換基を有してもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。-Y基；

【0089】

【化22】



【0090】(-Y基中、R₂₁'～R₃₀'は、各々独立に、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。a、bは1又は2を表す。)

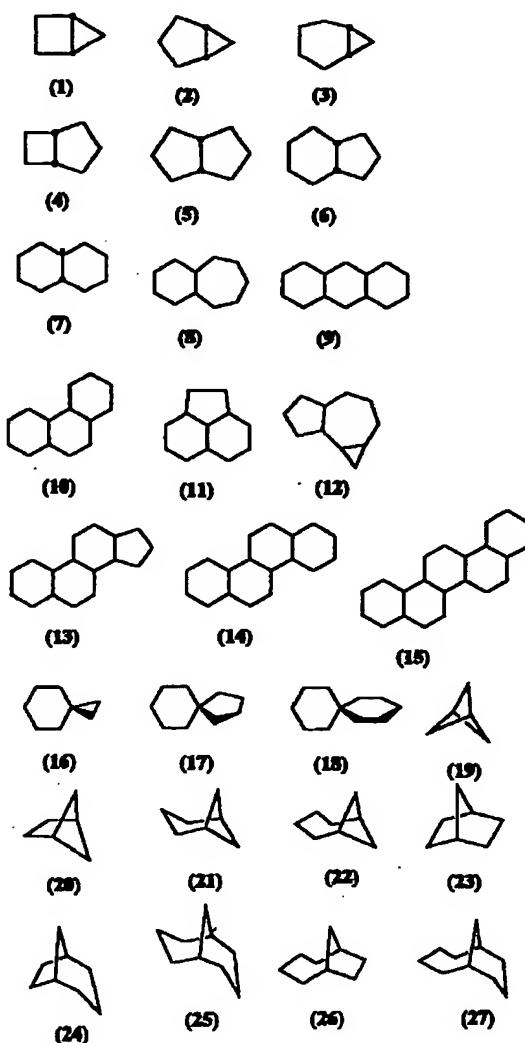
50 【0091】一般式(pI)～(pVI)において、R

$R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブロピル基、イソブロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s e c*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の異なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシリル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

10 【0093】

* 【0092】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

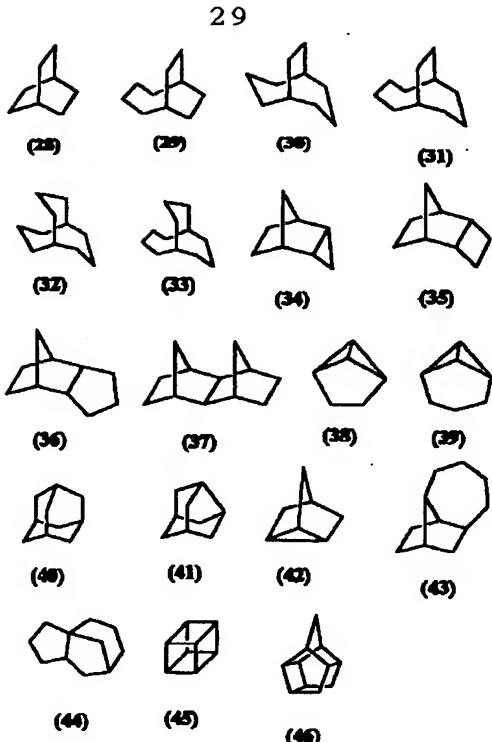
* 【化23】



【0094】

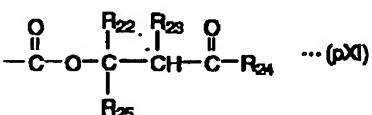
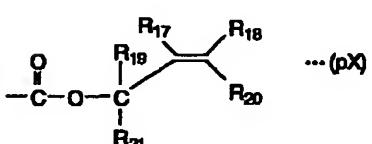
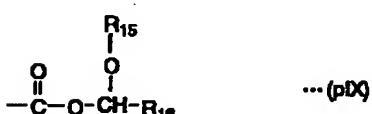
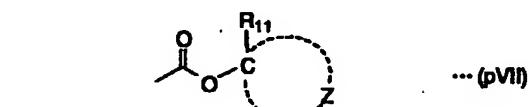
【化24】

30



10

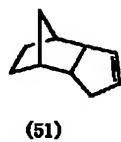
20 【化27】



30

【0096】

【化26】



【0097】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリニン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリニン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0098】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エ

40

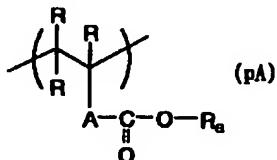
50

31

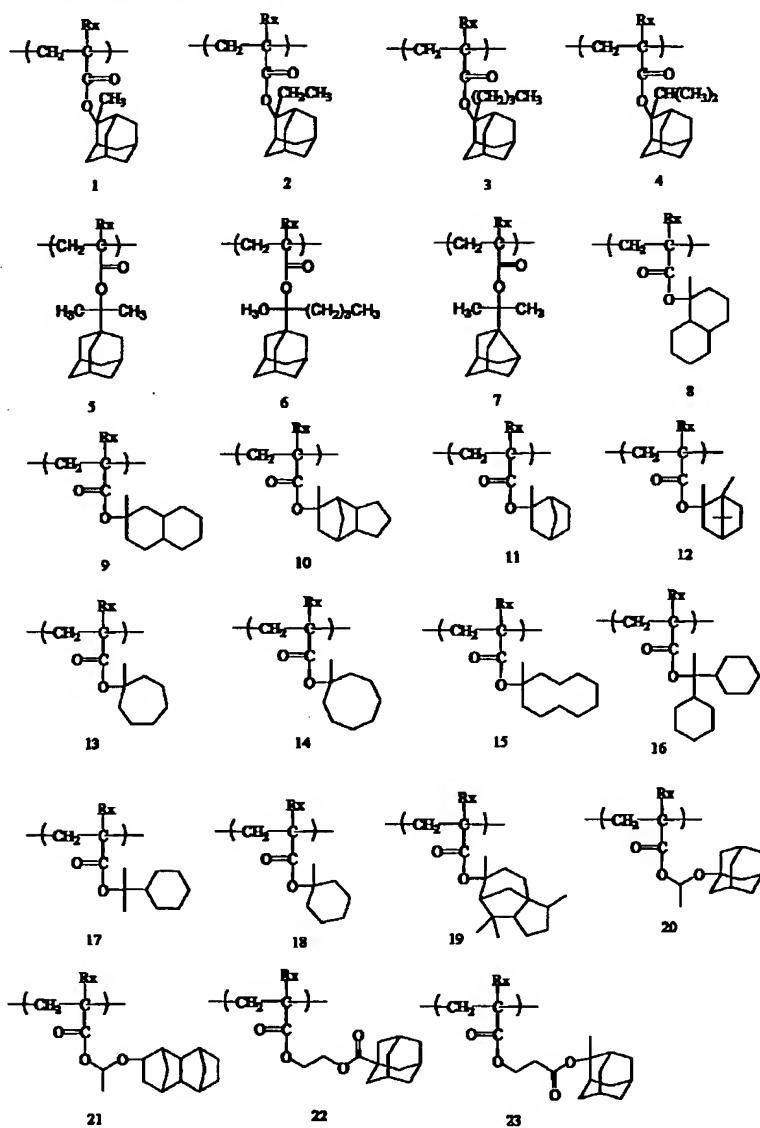
【0101】ここで、R₁₁～R₂₅ならびにZは、それぞれ前記定義と同じである。上記樹脂において、一般式(p I)～(p VI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(p A)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0102】

【化28】



【0103】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又*
(式中R_xはHまたはCH₃)



【0106】上記一般式(II-AB)において、R_{11'}、R_{12'}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原
※子、又は置換基を有していてよいアルキル基を表す。
※50 Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置

換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0107】上記R_{11'}、R_{12'}におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記R_{11'}、R_{12'}、R_{21'}～R_{30'}におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0108】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、アロボキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

【0109】上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式(pI)～(pVI)に於けるR₁₁～R₂₅及び一般式(II-A)Bに於けるZ'の脂環式部分の前記構造例(1)～(51)と同様のものが挙げられる。

【0110】好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、前記構造例のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0111】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式(II-A)あるいは(II-B)中のR_{13'}～R_{16'}を挙げができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0112】本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記-C(=O)-X-A'-R_{17'}に含まれてもよいし、一般式(II-AB)のZ'の置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、-C(=O)-X₁-R₀で表される。式中、R₀としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル

基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシリエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げができる。X₁は、上記Xと同義である。

【0113】上記R_{13'}～R_{16'}におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

【0114】上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0115】上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロベンテン二ル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げができる。上記R_{13'}～R_{16'}のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘアタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

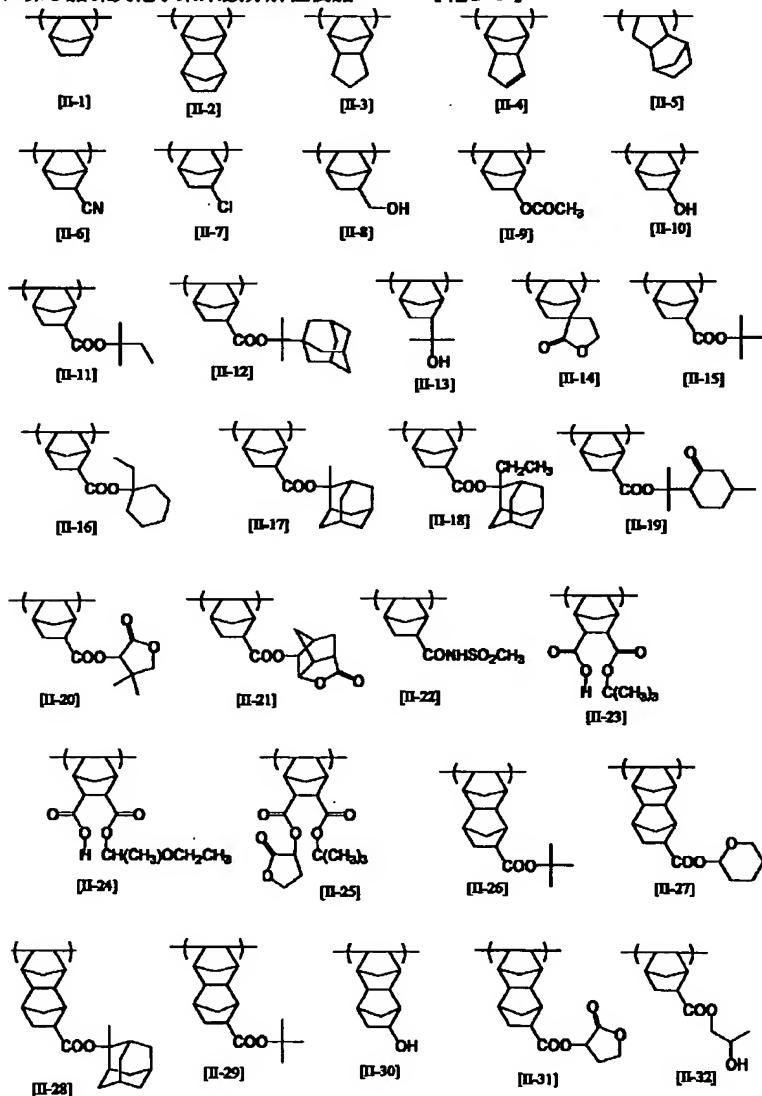
【0116】上記R_{17'}におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。

【0117】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0118】上記A'の2価の連結基としては、アルケン基、置換アルケン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択されれる单独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられ

る。上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。 $-[C(R_a)(R_b)]_r$ 一式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。rは1～10の整数を表す。

【0119】本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂*



*においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p I)～一般式(p VI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0120】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基となるものである。

【0121】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0122】

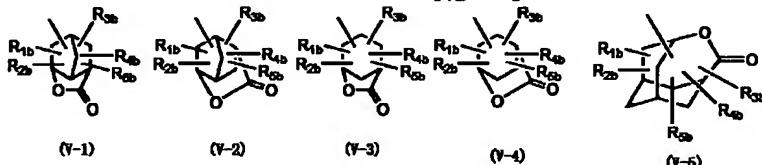
【化30】

37

【0123】本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(Lc)又は下記一般式(V-1)～(V-5)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

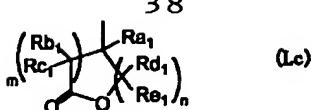
【0124】

【化31】



【0125】

【化32】



【0126】一般式(Lc)中、Ra₁、Rb₁、Rc₁、Rd₁、Re₁は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【0127】一般式(V-1)～(V-5)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0128】一般式(Lc)に於けるRa₁～Re₁のアルキル基及び一般式(V-1)～(V-5)に於けるR_{1b}～R_{5b}のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R_{1b}～R_{5b}におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。R_{1b}～R_{5b}におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、R_{1b}～R_{5b}の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式(V-1)～(V-5)におけるR_{1b}～R_{5b}は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結してもよい。

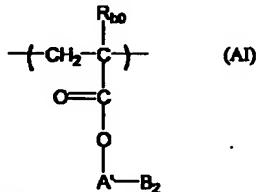
【0129】Ra₁～Re₁のアルキル基及びR_{1b}～R_{5b}のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコ

※キシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基、アルケニル基が有していてもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0130】一般式(Lc)又は一般式(V-1)～(V-5)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR_{13'}～R_{16'}のうち少なくとも1つが一般式(Lc)又は一般式(V-1)～(V-5)で表される基を有するもの(例えば-COOR₅のR₅が一般式(Lc)又は一般式(V-1)～(V-5)で表される基を表す)、又は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げができる。

【0131】

【化33】

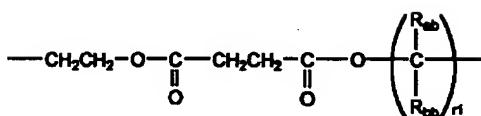
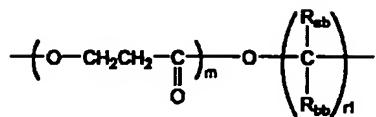
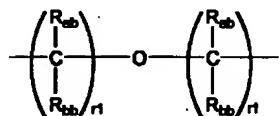
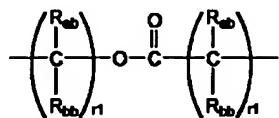
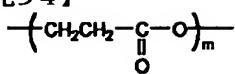


【0132】一般式(AI)中、R_{b0}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R_{b0}のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-5)におけるR_{1b}としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R_{b0}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げができる。R_{b0}は水素原子が好ましい。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。B₂は、一般式(Lc)又は一般式(V-1)～(V-5)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合せた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられ

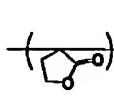
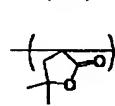
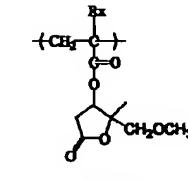
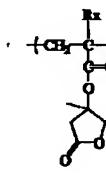
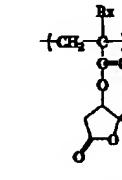
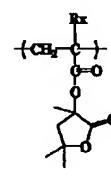
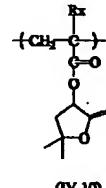
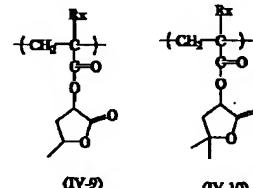
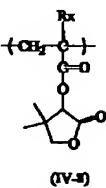
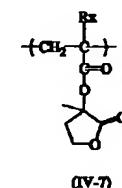
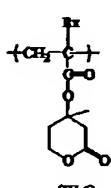
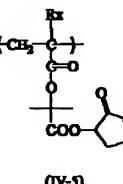
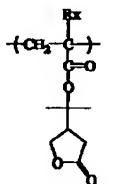
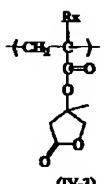
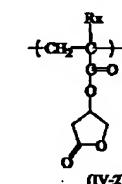
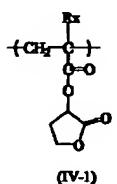
る。

【0133】

【化34】



(式中 R_a は H または CH₃)



【0137】

※ ※ 【化36】

* 【0134】上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブロピル基、イソブロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、ブロピル基、イソブロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

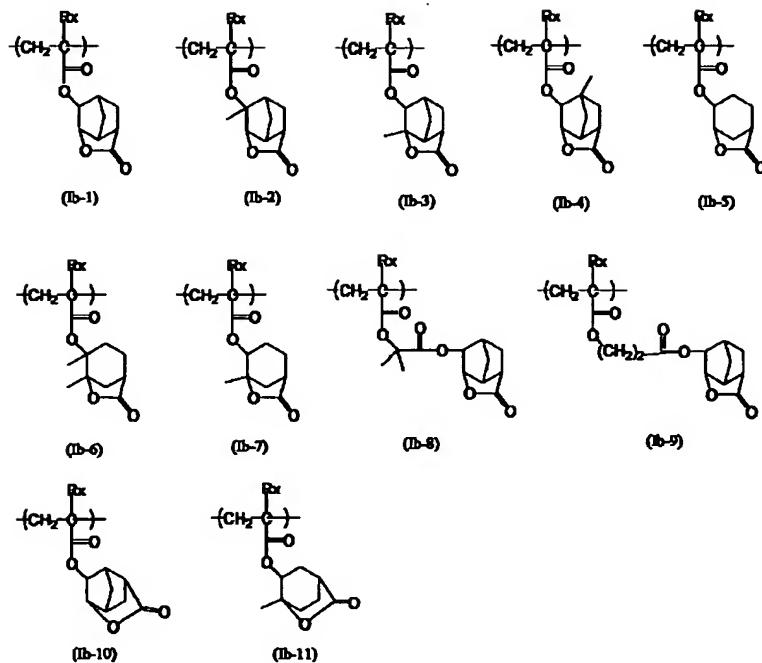
【0135】以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0136】

【化35】

*

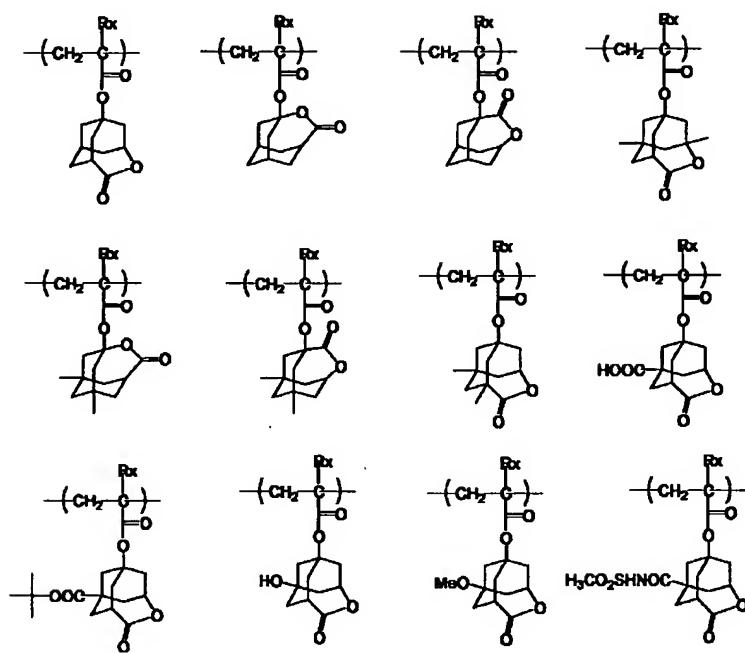
41
(式中R_xはHまたはCH₃)



【0138】

(式中R_xはHまたはCH₃)

* * 【化37】

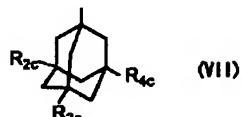


【0139】本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0140】

【化38】

※

※ 【0141】一般式(VII)中、R_{2c}～R_{4c}は、各々独50 立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}の

43

うち少なくとも1つは水酸基を表す。

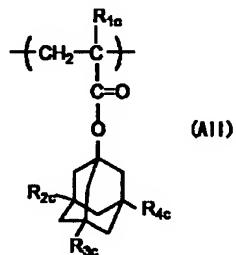
【0142】一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0143】一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR₁₃’～R₁₆’のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば-COO R₅のR₅が一般式(VII)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げ

ことができる。

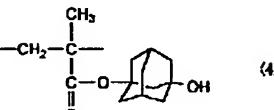
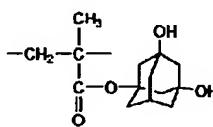
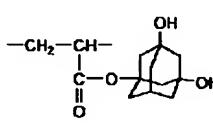
[0144]

【化39】



10

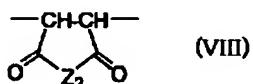
20



【0148】本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を含有してもよい。

[0149]

〔乙41〕



【0150】上記一般式(VIII)に於いて、 Z_2 は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は-OSO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【0151】上記R₄₁及びR₄₂におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。上記R₄₁及びR₄₂におけるハロアルキル

* 【0145】一般式(AII)中、R_{1c}は、水素原子又はメチル基を表す。R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0146】以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

〔0147〕

【化40】

※基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペントデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記R₄₂におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げができる。

【0152】R₄₁及びR₄₂としてのアルキル基及びハロアルキル基、R₄₂としてのシクロアルキル基又は樟脑残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッソ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）等を挙げることができる。

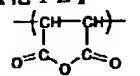
【0153】上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I'-1]～[I'-7]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるもので

45

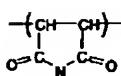
はない。

【0154】

【化42】



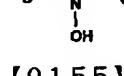
[I'-1]



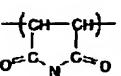
[I'-2]

【0155】

【化43】



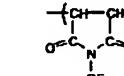
[I'-3]



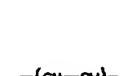
[I'-4]

【0156】

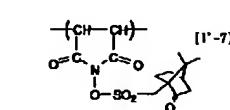
【化44】



[I'-5]



[I'-6]



[I'-7]

【0156】本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッキング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0157】このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッキング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリラミド類、メタクリラミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げができる。

【0158】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不饱和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0159】脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッキング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0160】本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好

46

ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(p I)～(p VI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を有するもの(主鎖型)但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)

【0161】脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(p I)～(p VI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中30～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-A B)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～60モル%が好ましく、より好ましくは15～55モル%、更に好ましくは20～50モル%である。

【0162】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(p I)～(p VI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

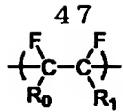
【0163】また、本発明の(B)酸分解性樹脂としては、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂(以下、フッ素基含有樹脂ともいう)が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパンオール基、及びヘキサフルオロ-2-ブロバンオール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

【0164】(B)酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げができる。

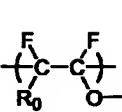
【0165】

【化44】

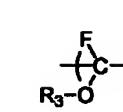
47



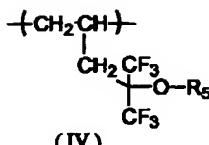
(I)



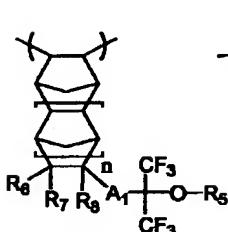
(II)



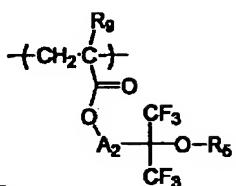
(III)



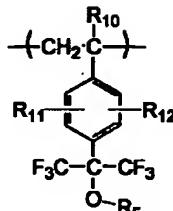
(IV)



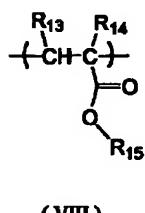
(V)



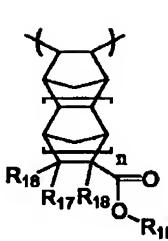
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

*は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。R₂～R₄は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。またR₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合し環を形成してもよい。R₅は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基を表す。R₆、R₇、R₈は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

30

30

30

【0166】一般式中、R₀、R₁は水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。R₂～R₄は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。またR₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合し環を形成してもよい。R₅は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基を表す。R₆、R₇、R₈は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーカルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

30

30

30

【0167】R₉、R₁₀は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₁、R₁₂は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₁₃、R₁₄は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

40

40

40

【0168】R₁₅はフッ素原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₁₆、R₁₇、R₁₈～R₂₁は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表す。

【0169】A₁、A₂は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。R₂₂、R₂₃、R₂₅は同じでも異なっていてもよい、单結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。R₂₄は水素原子、置換基を有置いてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表す。

40

40

40

【0170】フッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式(FA)～(FF)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂も好ましく挙げることができる。

【0171】

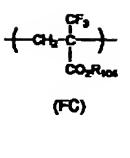
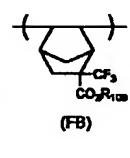
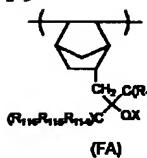
【化45】

【0166】R₁₅はフッ素原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₁₆、R₁₇、R₁₈～R₂₁は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

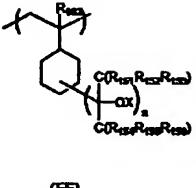
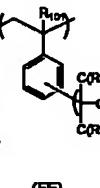
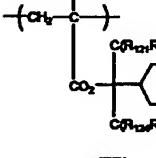
【0167】R₉、R₁₀は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₁、R₁₂は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシリル基又は置換基を有置いてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₁₃、R₁₄は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0168】R₁₅はフッ素原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₁₆、R₁₇、R₁₈～R₂₁は同じでも異なっていてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有置いてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

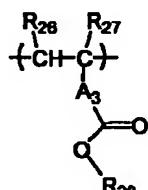
49



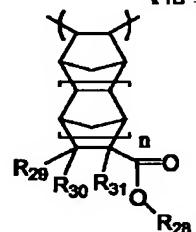
50



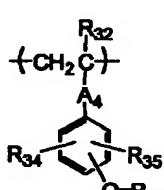
【0172】 R_{101} 、 R_{102} は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基を表す。Xは水素原子または酸の作用により分解する基を表す。 R_{103} 、 R_{104} は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、該アルキル基、該アラルキル基はそれぞれ途中に-O-、-S-、-CO₂-、-CO-、-SO₂-、-SO-を有していてもよい。 n は1～5の整数を表す。R₁₁₁～R₁₁₆、R₁₂₁～R₁₃₂、R₁₄₁～R₁₄₈、R₁₅₁～R₁₅₈は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、少なくとも1つはフッ素原子である。



(XI)



(XII)



(XIII)

【0176】式中、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は同じでも異なるついてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{28} 、 R_{33} は-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)、もしくは下記一般式(XIV)の基を表す。

【0177】

【化47】



(XIV)

【0178】式中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} は同じでも異なるついてもよい、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、-CO-O-R₂₈を表す。

【0179】 R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なるついてもよく、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。nは0又は1を表す。

* 【0173】Xにおける酸の作用により分解する基としては、例えば、OX基が酸分解してOH基を生成する基であり、アセタール基（例えば、1-アルコキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、t-ブトキシカルボニル基）、3級アルキルエーテル基（例えば、t-ブチルエーテル基）が挙げられる。

【0174】本発明において(B)の樹脂は、好ましくは更に下記一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。

【0175】

【化46】

※基、アルコキシ基、アシリル基、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は同じでも異なるついてもよい、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成してもよい。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。 R_{40} は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

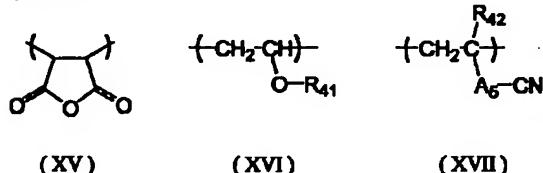
【0180】 A_3 ～ A_4 は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。 R_{22} ～ R_{25} は上記と同義である。Zは炭素原子と共に单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。nは0又は1を表す。

51

【0181】また本発明においては、フッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為に、下記一般式(XV)～(XVII)で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有してもよい。

【0182】

【化48】

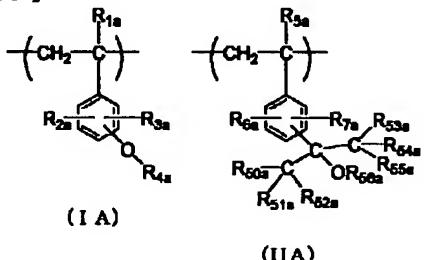


【0183】式中、 R_{41} は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有してもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 A_5 は単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。 R_{22} ～ R_{25} は上記と同義である。

【0184】また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂として、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(III A)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。これら、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(III A)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に前記一般式(I)～(V)で示される繰り返し単位を有してもよい。

【0185】

【化49】



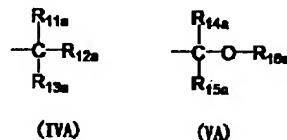
【0186】一般式(I A)及び(II A)中、 R_{1a} 及び R_{3a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{6a} 及び R_{7a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

52

ノ基、ヒドロキシル基又は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリ基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。 R_{50a} ～ R_{55a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。但し、 R_{50a} ～ R_{55a} の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{56a} は、水素原子又は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシリ基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。 R_{4a} は、下記一般式(IVA)又は(VA)の基を表す。

【0187】

【化50】



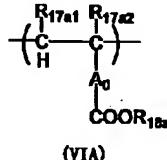
20

【0188】一般式(IVA)中、 R_{11a} 、 R_{12a} 及び R_{13a} は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式(VA)中、 R_{14a} 及び R_{15a} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R_{16a} は、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 R_{14a} ～ R_{16a} の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

30

【0189】

【化51】



【0190】一般式(VIA)中、 R_{17a1} 及び R_{17a2} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R_{18a} は、 $-\text{C}(\text{R}_{18a1})(\text{R}_{18a2})(\text{R}_{18a3})$ 又は $-\text{C}(\text{R}_{18a1})(\text{R}_{18a2})(\text{OR}_{18a4})$ を表す。 R_{18a1} ～ R_{18a4} は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a3} の内の2つ又は R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a4} の内の2つが結合して環を形成してもよい。 A_0 は、単結合又は置換基を有してもよい2価の連結基を表すが、単結合であるこ

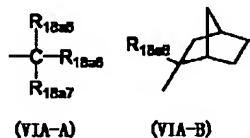
50

とが好ましい。

【0191】これらのフッ素基含有樹脂は、一般式(VIA)中のR_{18a}が下記一般式(VIA-A)又は一般式(VIA-B)で表される基であるのが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(I A)中のR_{1a}、一般式(IIA)中のR_{5a}及び一般式(VIA)中のR_{17a2}の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

[0192]

〔化52〕



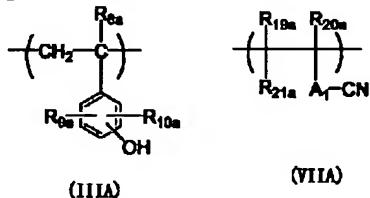
【0193】一般式(VIA-A)中、 R_{18a5} 及び R_{18a6} は、同じでも異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{18a7} は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【0194】一般式(VIA-B)中、R_{18a}は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0195】また、上記一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに上記一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂は、更に下記一般式(IIIA)又は(VIIA)で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。

〔0196〕

【化53】



【0197】一般式(I IIA)中、R_{8a}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R_{9a}及びR_{10a}は、同じでも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシリ基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、R_{19a}及びR_{20a}は、同じでも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R_{21a}は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は-A₁-CN基を表す。A₁は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0198】上記アルキル基としては、例えば炭素数1

～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロベンチル基、a-ビニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0199】パーフルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げができる。

【0200】アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げができる。アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げができる。

【2021】アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げができる。アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、

ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキニ

ル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、i-アプロボキシカルボニル基、t-アブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、汎素原子等を挙げることができるもの。

【0202】アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペニレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0203】2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は-O-CO-R_{22a}-、-CO-O-R_{23a}-若しくは-CO-N(R_{24a})-R_{25a}-を表す。R_{22a}、R_{23a}及びR_{25a}は、同じでも異なっていてもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレトイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基を表す。R_{24a}は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0204】R₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したベンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。R₃₆～R₃₈の内の2つ、又はR₃₆～R₃₇とR₃₉の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ビラン環等を好ましく挙げることができる。

【0205】R_{14a}～R_{16a}の内の2つ、R_{18a1}～R_{18a3}の内の2つ又はR_{18a1}、R_{18a2}、R_{18a4}の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペンタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ビラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等を

挙げることができる。

【0206】Zは单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、单環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロビル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、a-ビ

10 ネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げができる。

【0207】またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレトイド基、ウレタン基、ヒドロキシリ基、カルボキシリ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、汎素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基

20 （アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0208】本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば-O-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-O-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)、-O-COO-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-O-C(R₀₁)(R₀₂)COO-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-COO-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-COO-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)等が挙げられる。R₃₆～R₃₉は上記と同義であり、R₀₁、R₀₂は水素原子、上記で示した置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0209】好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロビラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、t-アルキルカーボネート基、t-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0210】一般式(I)～(X)で示される繰り返し

単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0211】本発明の(B)の樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。また、本発明の(B)の樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0212】更に、本発明の(B)の樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッティング性の低下を抑えることができる。

【0213】本発明の(B)の樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

【0214】本発明の(B)の樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0215】本発明の(B)の樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、

10

一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

20

【0216】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(IA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～75モル%、更に好ましくは20～70モル%である。一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。

30

【0217】一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(IIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。これらのフッ素基含有樹脂に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

40

【0218】本発明(B)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

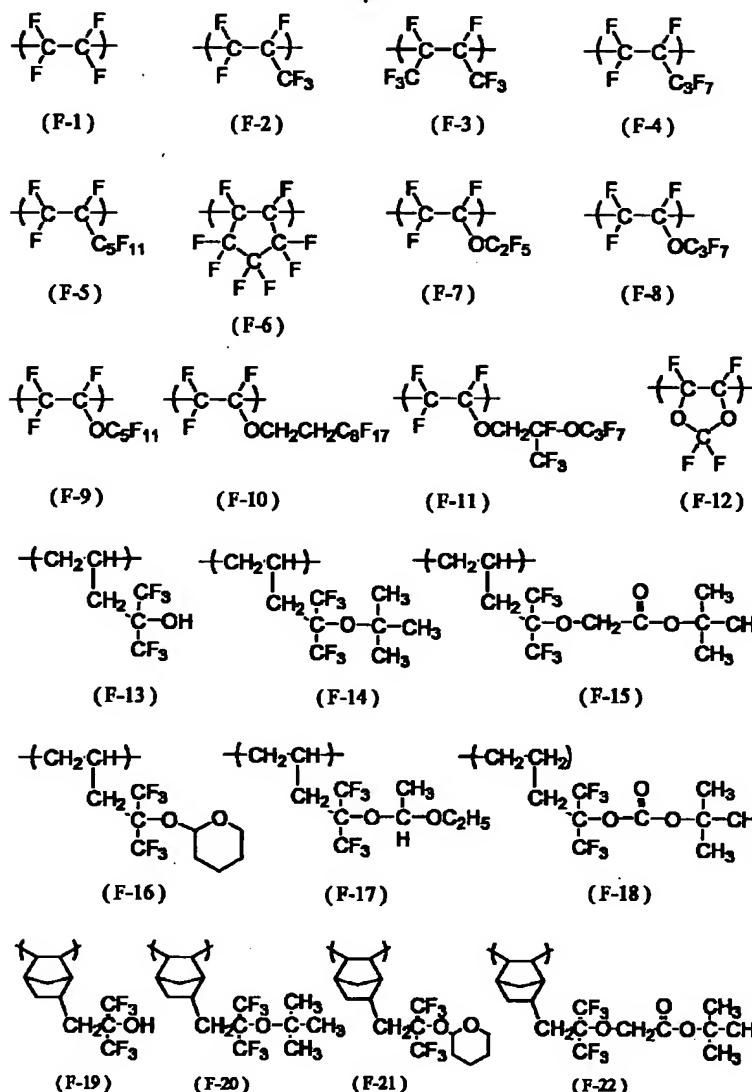
【0219】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリラミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリラミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

50

【0220】以下に一般式(I)～(X)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定

されるものではない。

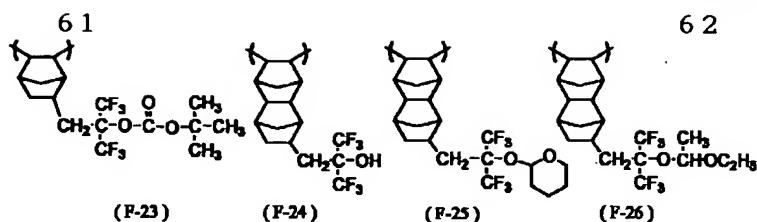
(0221)



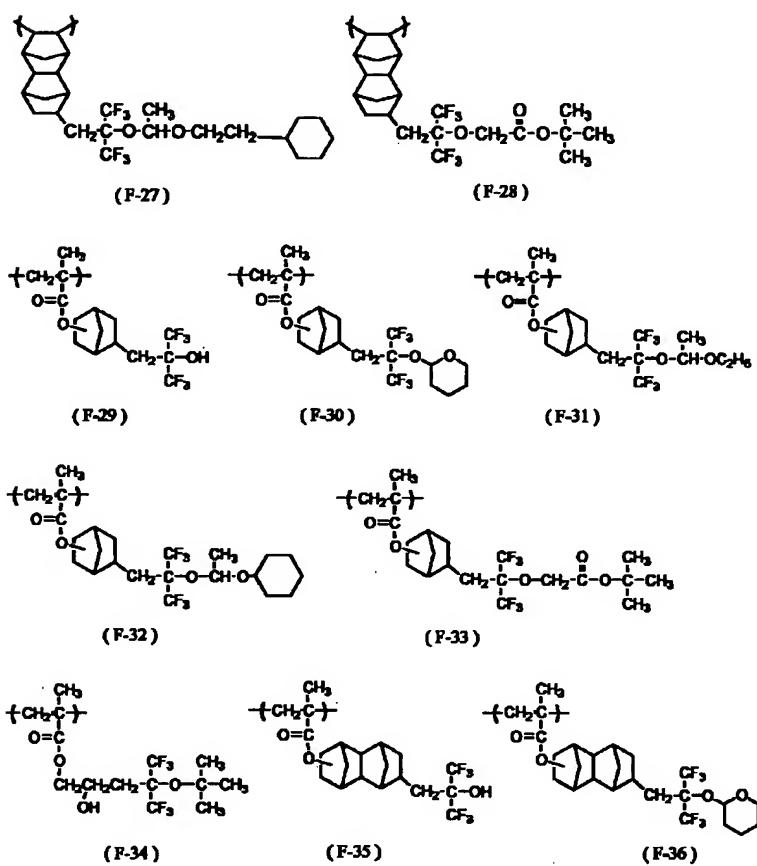
※ ※ 【化55】

(32)

特開2003-307839

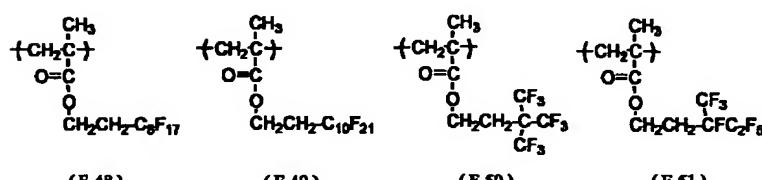
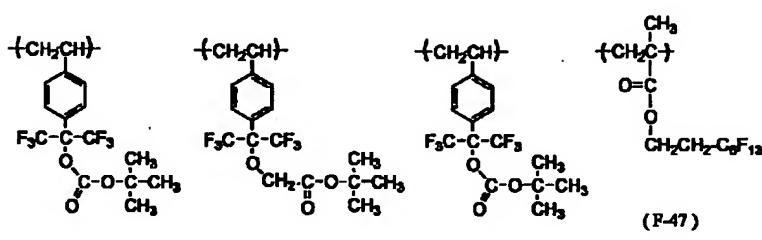
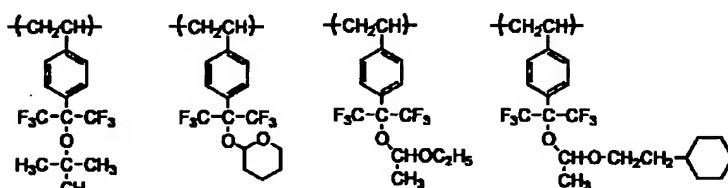
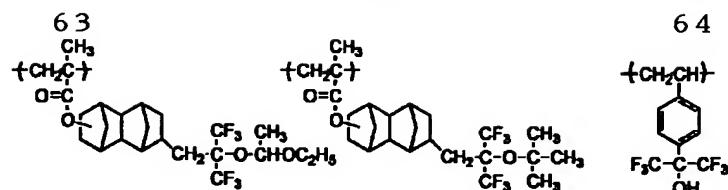


6.2



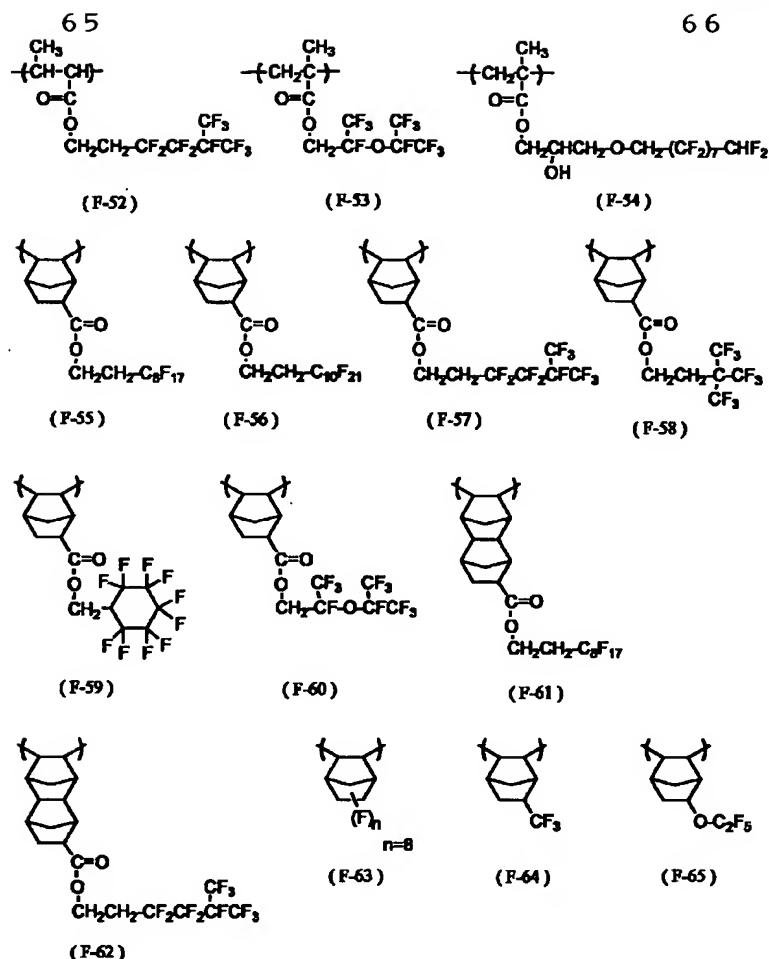
【0223】

* * 【化56】



【0224】

30【化57】



【0225】また一般式 (XI) ~ (XIII) で表される様 * 【0226】

り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定 30 【化58】

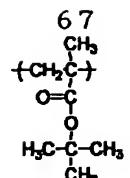
されるものではない。

*

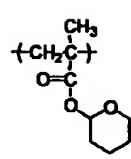
(35)

特開2003-307839

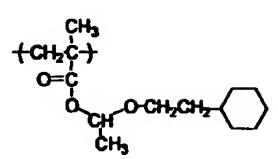
68



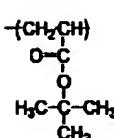
(B-1)



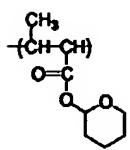
(B-2)



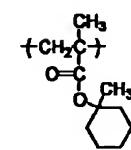
(B-3)



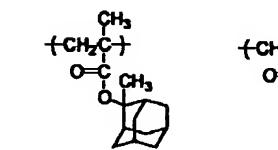
(B-4)



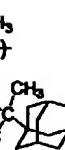
(B-5)



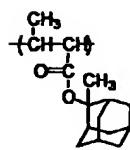
(B-6)



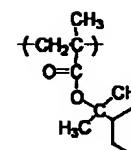
(B-7)



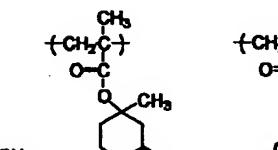
(B-8)



(B-9)



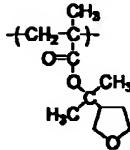
(B-10)



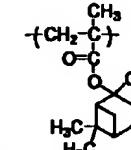
(B-11)



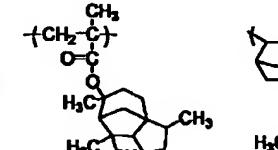
(B-12)



(B-13)



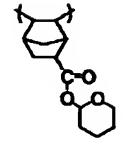
(B-14)



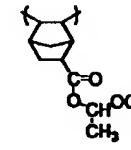
(B-15)



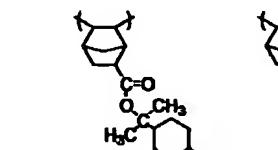
(B-16)



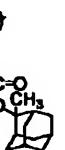
(B-17)



(B-18)



(B-19)

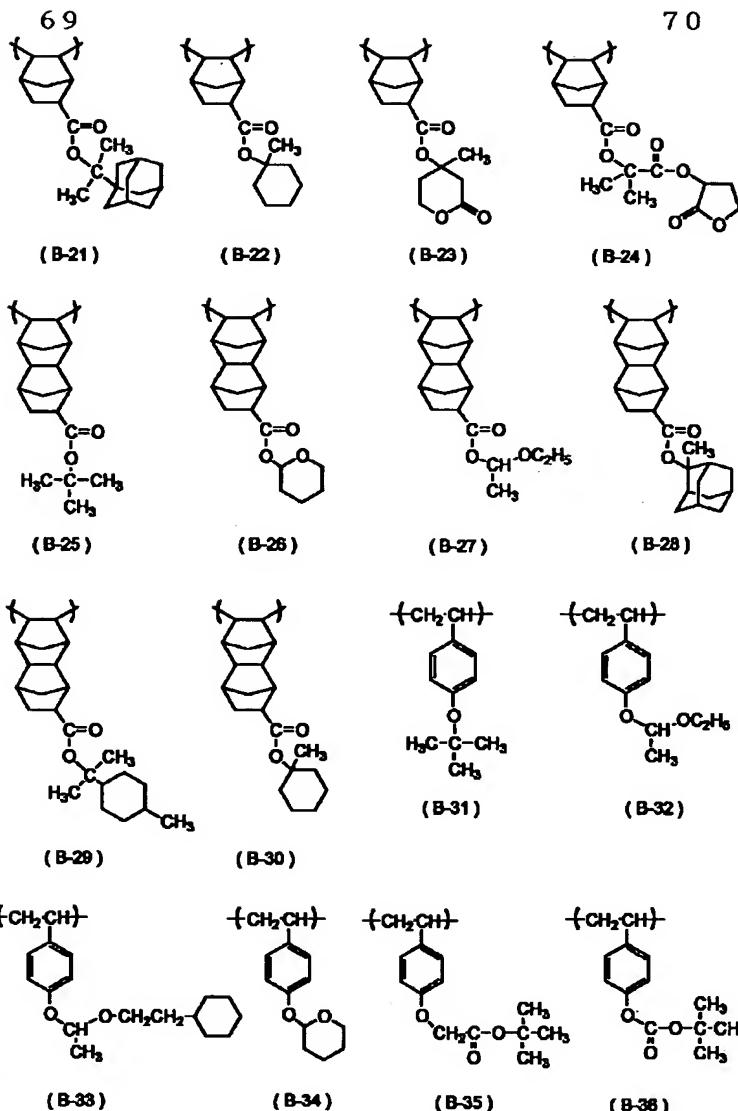


(B-20)

【0227】

* * 【化59】

70



【0228】また一般式(XVI)～(XVII)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

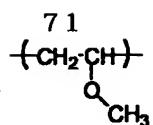
* 【0229】

【化60】

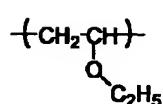
*

(37)

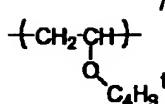
特開2003-307839



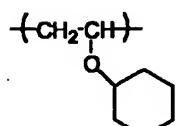
(C-1)



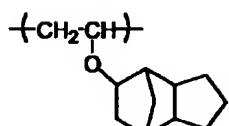
(C-2)



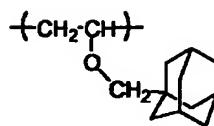
(C-3)



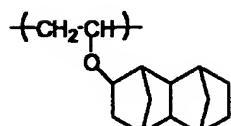
(C-4)



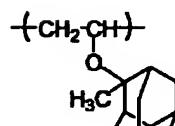
(C-5)



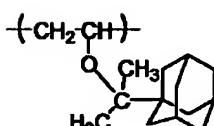
(C-6)



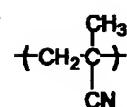
(C-7)



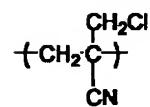
(C-8)



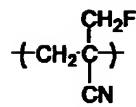
(C-9)



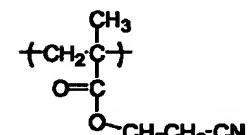
(C-10)



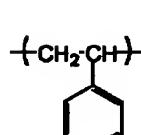
(C-11)



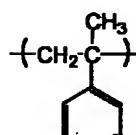
(C-12)



(C-13)



(C-14)

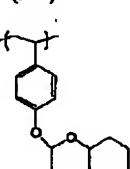
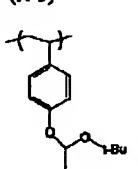
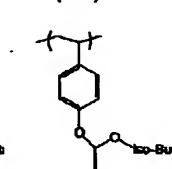
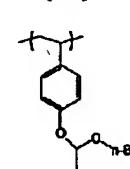
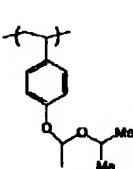
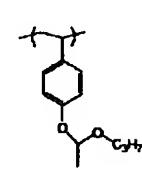
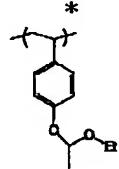
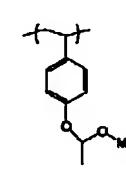
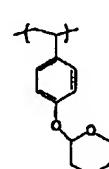


(C-15)

【0230】以下に、一般式 (IA) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

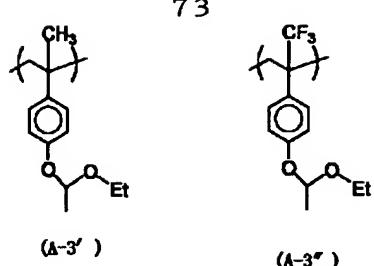
* 【0231】

【化61】

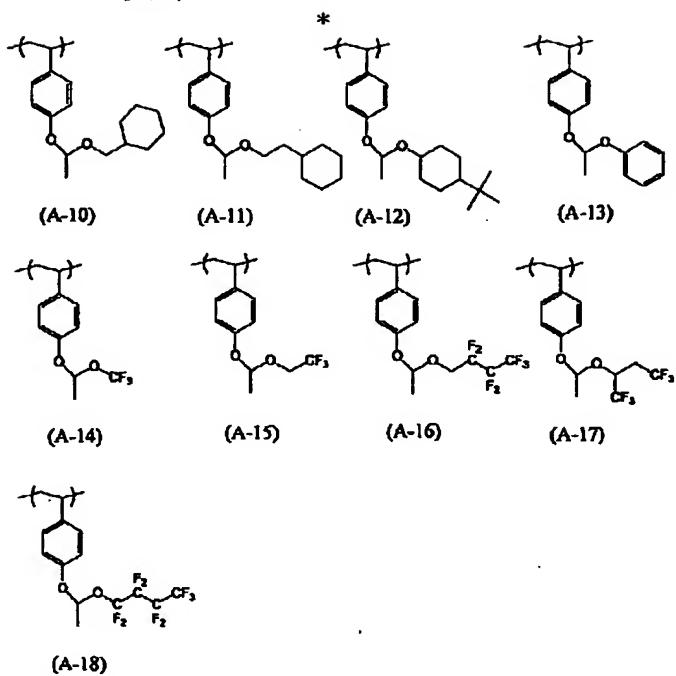


【0232】

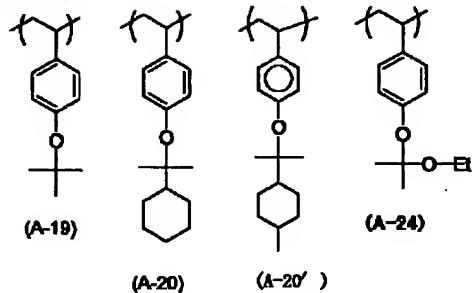
※50※【化62】



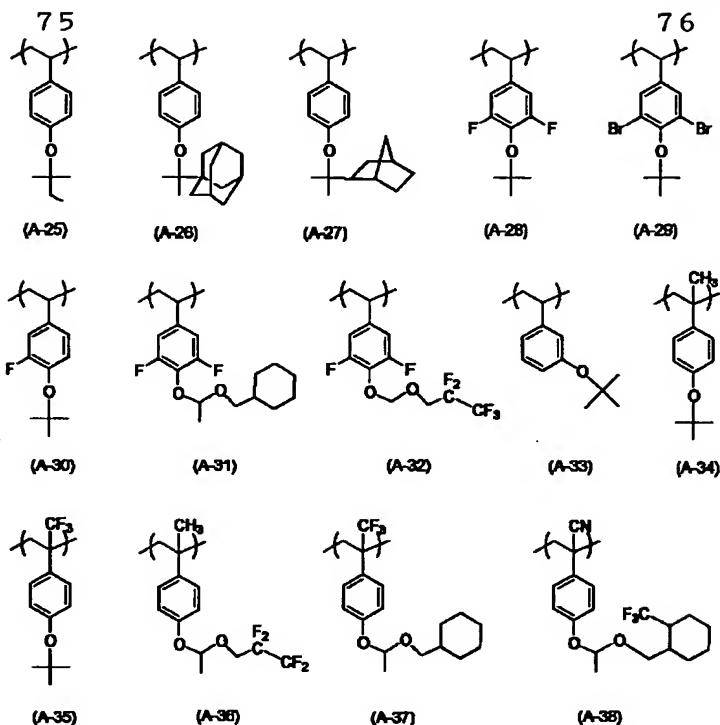
*【0233】
【化63】



【0234】
【化64】

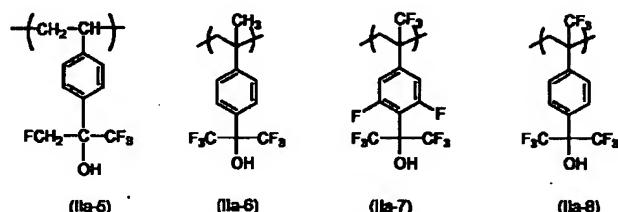
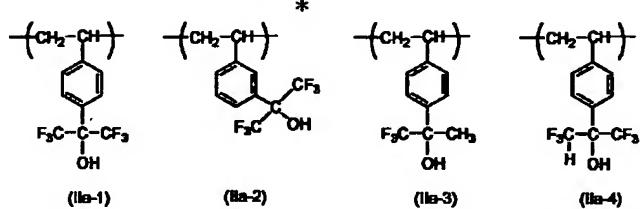


※【0235】
【化65】



【0236】以下に、一般式(IIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

*【0237】
【化66】



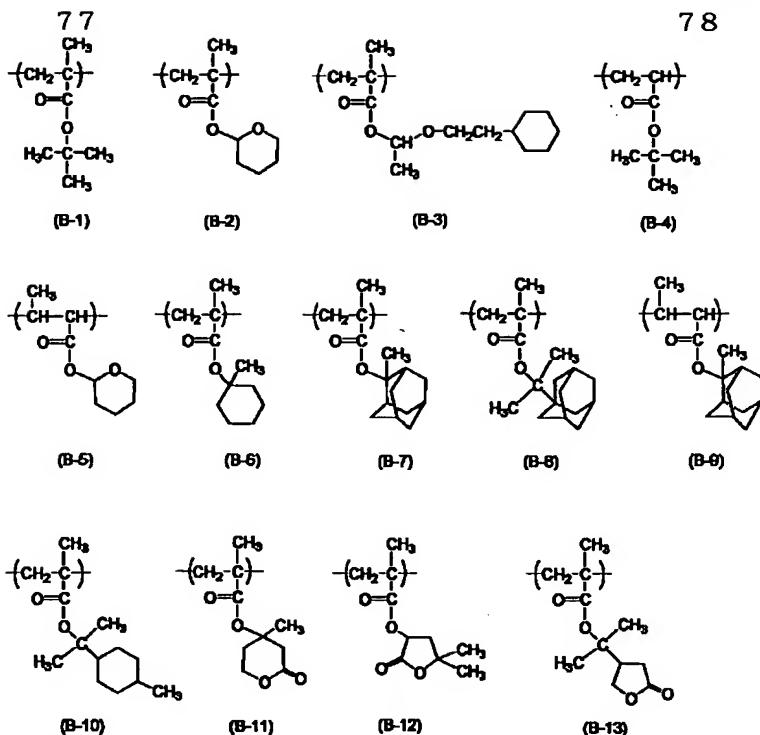
【0238】更に、一般式(IIA)で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した(F-40)～(F-45)を挙げることができる。

【0239】以下に、一般式(VIA)で表される繰り

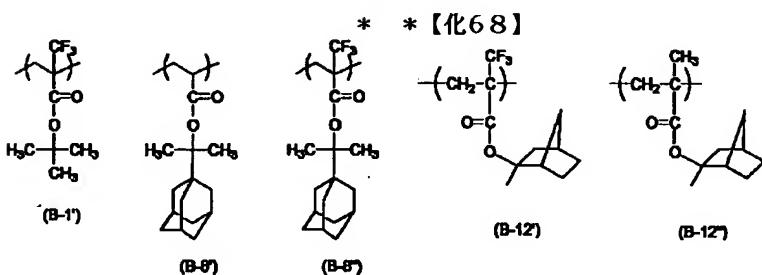
※返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0240】

【化67】



【0241】



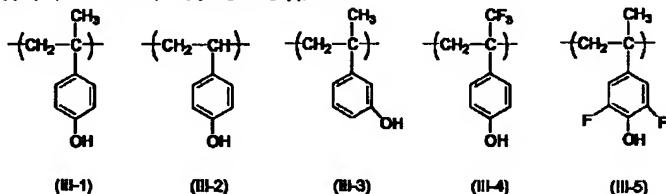
* 【化68】
※り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0244】

【化69】

【0243】以下に、一般式(VIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例として先に例示した(F-29)～(F-38)及び(F-47)～(F-54)を挙げることができる。

【0243】以下に、一般式(VIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例として先に例示した(F-29)～(F-38)及び(F-47)～(F-54)を挙げることができる。



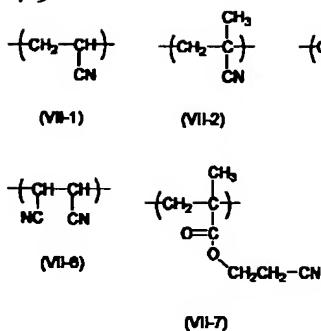
【0245】以下に、一般式(VIIA)で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

★【0246】

【化70】

★

79



(VII-7)

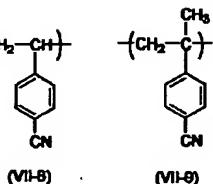
*布は1~10であり、好ましくは1~5、更に好ましくは1~4の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパタンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0247】本発明に用いる(B)酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロビレンギコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10°C~150°Cであり、好ましくは30°C~120°C、さらに好ましくは50~100°Cである。

【0248】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、本発明において、(B)樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0249】本発明に係る(B)樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッキング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を超えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。分子量分*

80



【0250】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係る全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

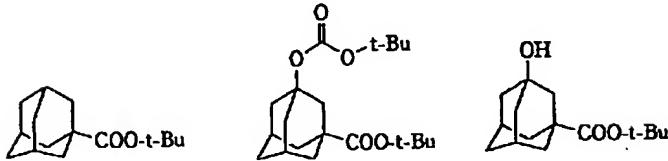
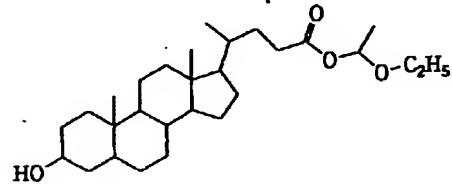
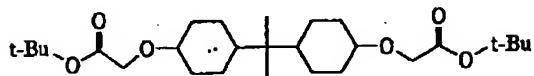
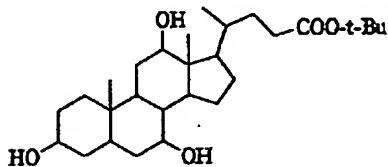
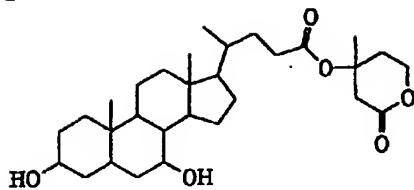
【0251】(3)(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(C)成分」或いは「酸分解性溶解阻止化合物」ともいう)(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。本発明における酸分解性溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300~3000、更に好ましくは500~2500である。

【0252】酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、化学增幅系レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3~50重量%であり、より好ましくは5~40重量%である。

【0253】以下に酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

40 【0254】

【化71】



【0255】〔4〕(D)アルカリ現像液に可溶な樹脂(以下、「(D)成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう)アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。

【0256】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハログンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5~30モル%のo-アセチル*50

30*化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0257】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、ステレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0258】また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは5000~100000である。

【0259】ここで、重量平均分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもつ

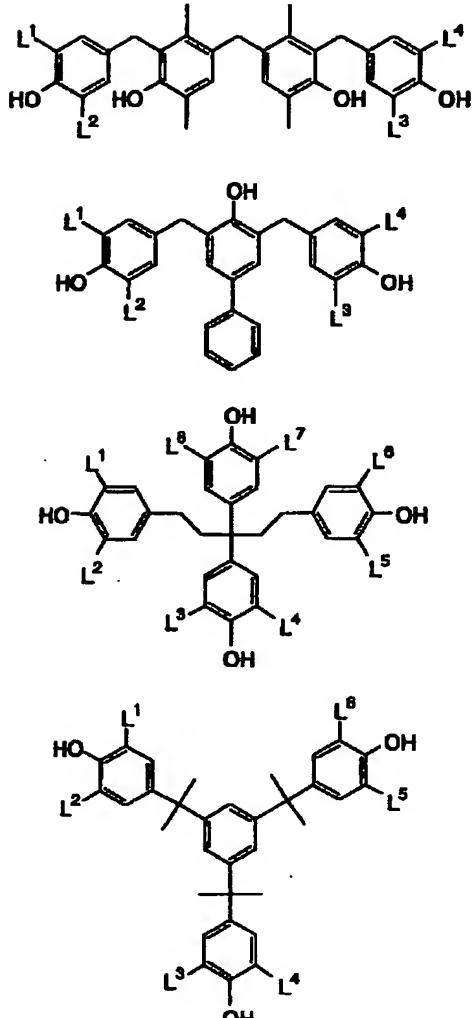
て定義される。本発明におけるこれらの(D)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全組成物の固体分に対し、40～97重量%、好ましくは60～90重量%である。

【0260】(5)(E)酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤(以下「(E)成分」といは「架橋剤」ともいう)

【0261】架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けで結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-ブロボキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0262】

【化72】

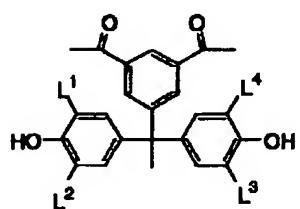
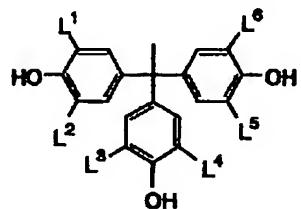
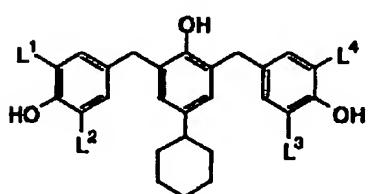
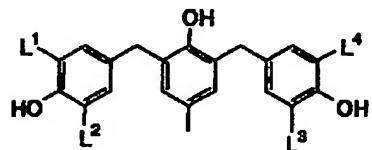
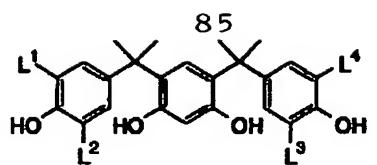


20

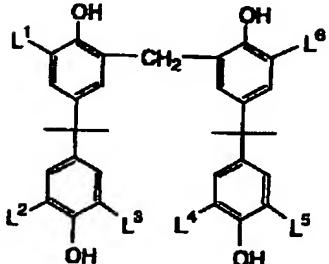
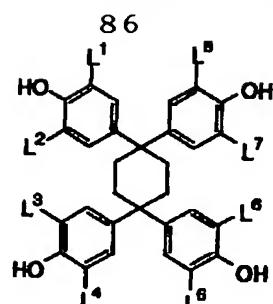
30

【0263】

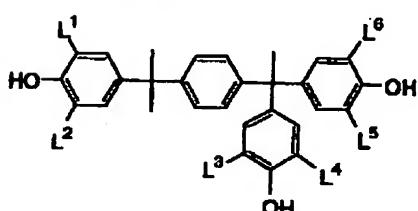
【化73】



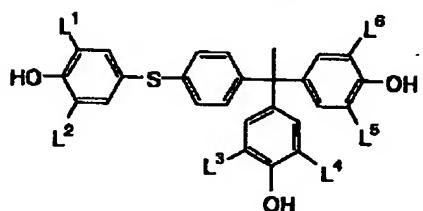
10



20



30



【0264】
【化74】

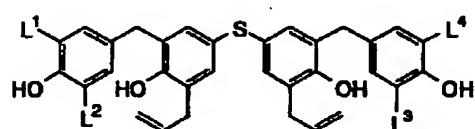
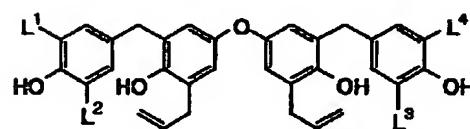
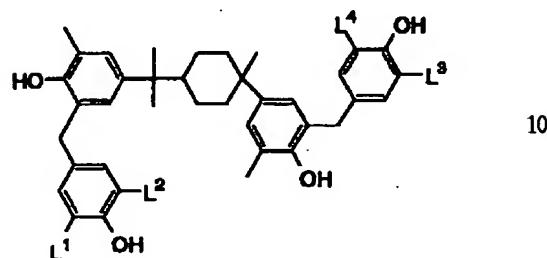
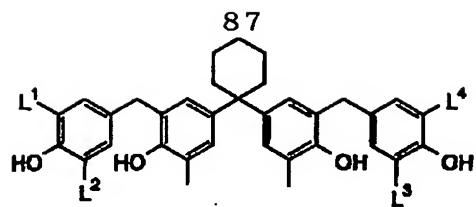
【0265】
【化75】

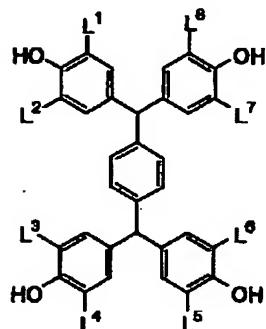
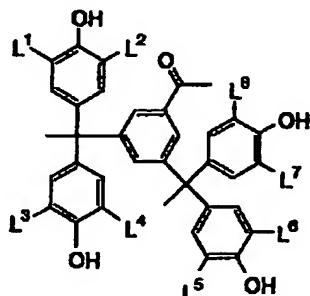
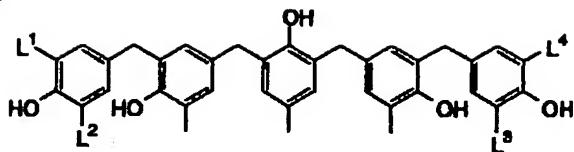
(45)

特開2003-307839

88

【0266】
【化76】





【0267】(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なるいててもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

【0268】ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式においてL¹～L⁸が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行なうことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0269】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行なうことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせ*50

*2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0270】上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が(E)架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0271】本発明において、上記の架橋剤としては、フェノール誘導体が好ましい。また上記の架橋剤を、2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の架橋剤を併用する場合のフェノール誘導体と(i)または(ii)の架橋剤の比率は、モル比で100/0～0/100、好ましくは90/10～20/80、更に好ましくは90/10～50/50である。

【0272】(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「EP-A」と記載する）第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された单量体及びオリゴマーメラミン-ホルムア

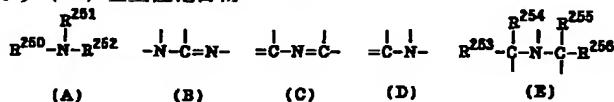
ルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0273】更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0274】(i) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4, 026, 705号公報、英国特許第1, 539, 192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げができる。

【0275】架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を超えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0276】<本発明の化学增幅系レジスト組成物に使用されるその他の成分>〔6〕(F) 塩基性化合物*



【0280】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹ 及びR²⁵² は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20個のアルキル基、炭素数1~20個のアミノアルキル基、炭素数1~20個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵ 及びR²⁵⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数1~10個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪族3級アミンである。

【0281】含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンス※50

*本発明のレジスト組成物は、更に(F) 塩基性化合物を含有することが好ましい。塩基性化合物としては、例えば含窒素塩基性化合物が挙げられる。

【0277】含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-20929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0278】塩基性化合物は、具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げができる。

【0279】

【化77】

※ルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリプチルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-i-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、4-ヒドロキシペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリス(エチルヘキシル)アミン、トリドデシルアミン、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等

の有機アミンが好ましい。

【0282】これら(F)塩基性化合物は、単独あるいは2種以上で用いられる。(F)塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固体分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0283】〔7〕(G)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のレジスト組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。これらの(G)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またボリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0284】界面活性剤の使用量は、レジスト組成物の全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。

【0285】〔8〕(H)有機溶剤

本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペタノン、2-ヘプタノン、アーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエ

10

チルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0286】本発明において、有機溶剤としては、単独

で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することができます。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘアタノン、アーブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘアタノン、アーブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘアタノンが最も好ましい。

【0287】水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(重量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0288】<その他の添加剤>本発明のレジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(G)成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができます。本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)の樹脂又は(D)の樹脂に対して2~50重量%であり、さらに好ましくは5~30重量%である。50重量%を超えた添加量では、現像残渣が悪

40

50

化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0289】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0290】本発明においては、上記(G)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0291】**【使用方法】**本発明の化学増幅系レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。すなわち、上記レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布する。塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の短波波長の活性光線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、VUV(157nm)、EUV(13nm)、電子線、X線等が挙げ

られるが、ArFエキシマレーザー(193nm)、VUV(157nm)が特に好ましい。

【0292】現像工程では、現像液を次のように用いる。レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0293】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0294】<酸発生剤(A)の合成>

合成例(1) 化合物(I-1)の合成

ビペリジン30gをクロロホルム200mlに溶解させ、これにトリエチルアミン47gを加えた。混合溶液を0℃に冷却し、クロロアセチルクロリド48gを30分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、反応液を希塩酸、炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水の順で分液洗浄し、有機相を濃縮した。得られた粗生成物を減圧蒸留(b.p. 105℃/2mmHg)で精製し、N-クロロアセチルビペリジン34gを得た。N-クロロアセチルビペリジン15g、テトラヒドロチオフェン13.4gをアセトニトリル150mlに溶解させた。これにテトラフロロホウ酸銀25を加えて、15時間還流した。反応液を0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターでろ過し濃縮すると化合物I-1のカチオンのテトラフロロホウ酸塩が23g得られた。化合物I-1のカチオンのテトラフロロホウ酸塩8.5gをメタノール50mlに溶解させ、この溶液にノナフロロブタンスルホン酸カリウム10gを加えた。反応液にクロロホルム300mlを加え、これを塩化アンモニウム水溶液、次いで蒸留水で洗浄した。有機相を濃縮すると化合物(I-1)が5.1g得られた。1H-NMR(CDCl3); δ4.7(s, 2H)、δ3.7(m, 4H)、δ3.5(dt, 4H)、δ2.2(m, 4H)、δ1.95(m, 4H)他の化合物も同様の方法を用いて合成した。

【0295】<樹脂(B)の合成>

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロ

97

ラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固体分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol 1%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60°Cに加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol 1%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3L*

98

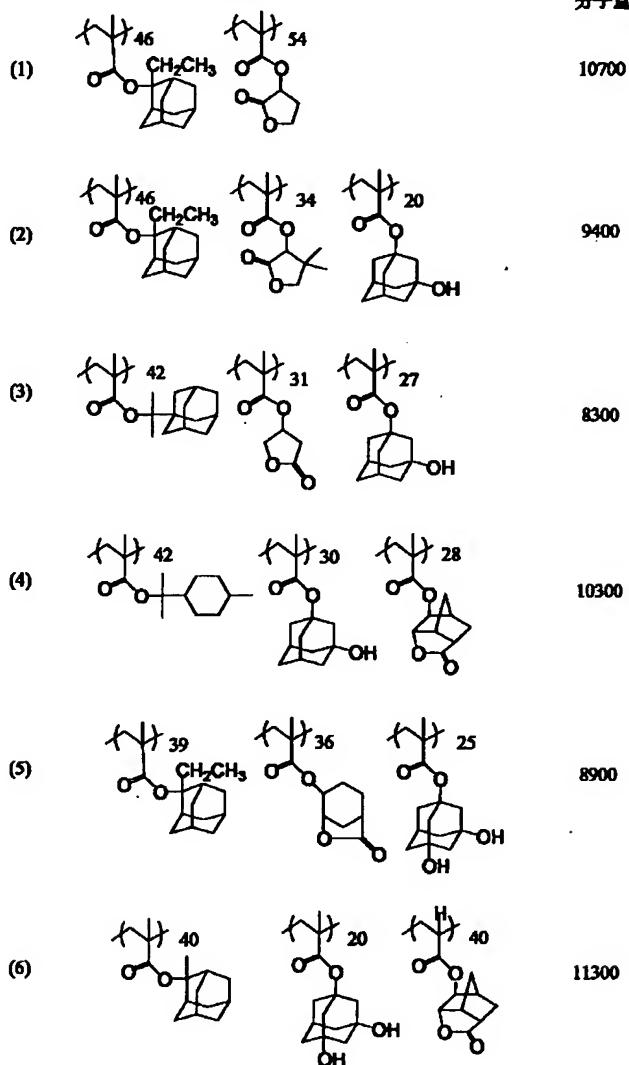
*に晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。 C^{13} NMRから求めたポリマー組成比は46/54であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10700であった。

【0296】上記合成例(1)と同様に樹脂(2)～(12)を合成した。以下、樹脂(1)～(12)の構造及び分子量を示す。

【0297】

【化78】

分子量



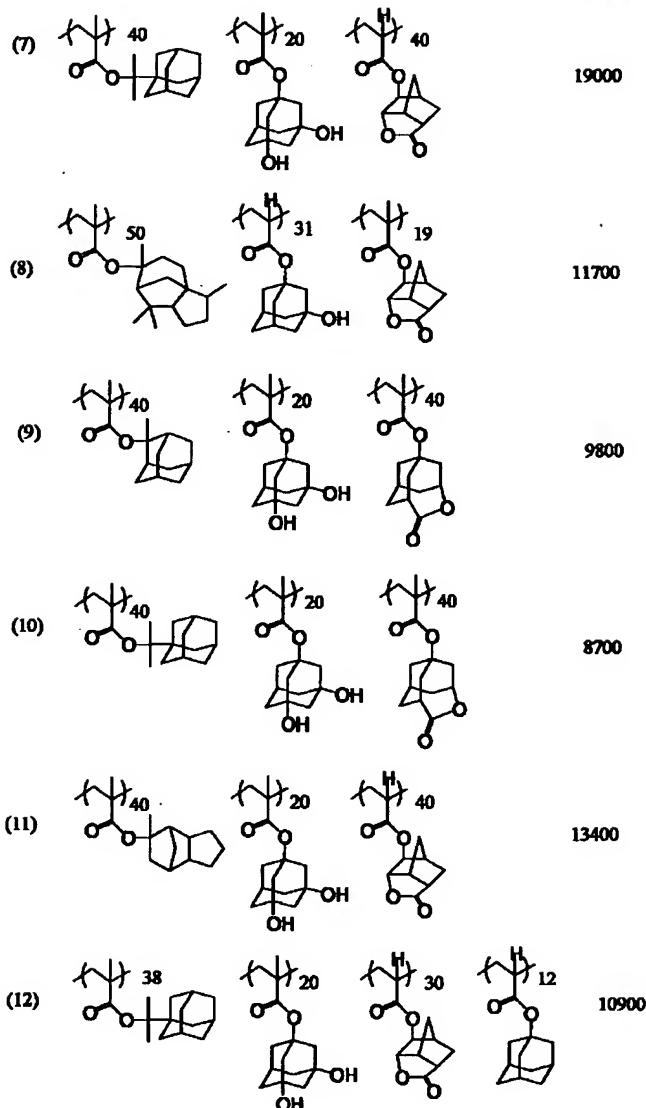
【0298】

※ ※ 【化79】

99

100

分子量



【0299】合成例(2) 樹脂(13)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸チブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸チロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60重量%)をセバラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60°Cで加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2m o 1%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を汎過取り出し、*

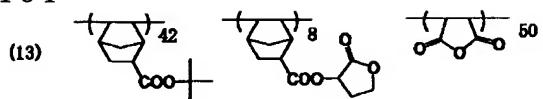
*乾燥、目的物である樹脂(13)を得た。得られた樹脂(13)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ボリスチレン換算で8300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)のノルボルネンカルボン酸チブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸チロラクトンエステル/無水マレイン酸のモル比は42/8/50であることを確認した。

【0300】合成例(2)と同様に樹脂(14)～(19)を合成した。以下、樹脂(13)～(19)の構造及び分子量を示す。

【0301】

【化80】

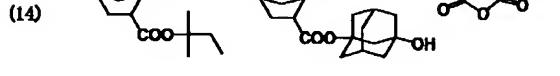
101



102

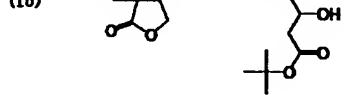
8300

101



8200

101



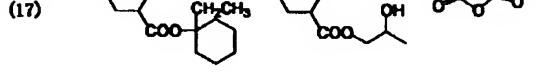
9600

101



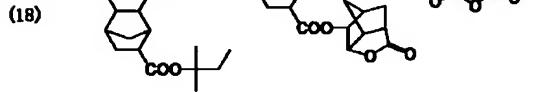
5800

101



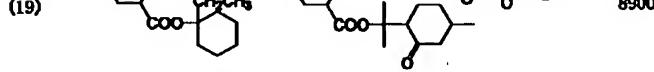
4700

101



8500

101



8900

【0302】合成例(3) 樹脂(20)の合成(ハイブリッド型)
ノルボルネン、無水マレイン酸、tブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol 1%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を沪過取り出しし、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/t-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に*

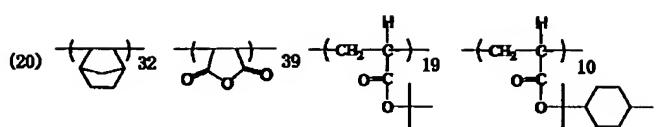
*再沈し、析出した白色粉体を沪取、乾燥、目的物である樹脂(20)を得た。得られた樹脂(20)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/tブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0303】合成例(3)と同様に樹脂(21)～(27)を合成した。以下、樹脂(20)～(27)の構造及び分子量を示す。

【0304】 【化81】

(53)

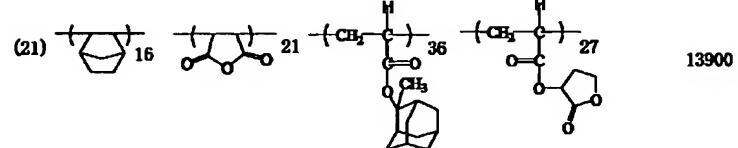
103



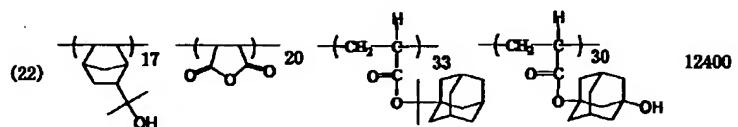
特開2003-307839

104
分子量

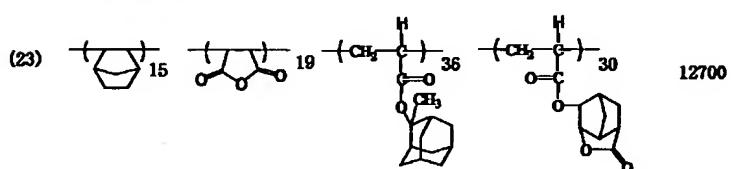
12100



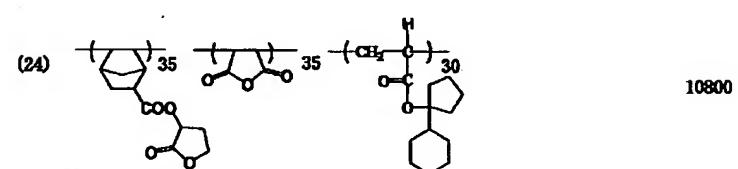
13900



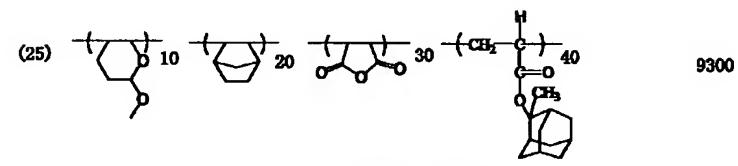
12400



12700



10800

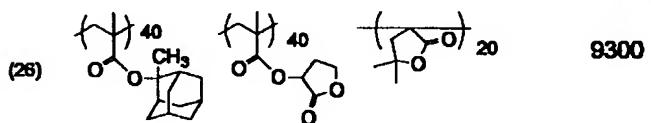


9300

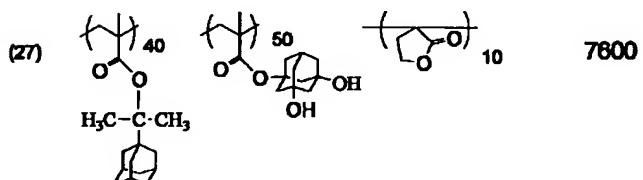
【0305】

30【化82】

分子量



9300



7600

【0306】合成例(4) 樹脂(FII-1)の合成
 α -トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル
 20 gおよび3-(2-ヒドロキシメチル-2,2-
 ピストリフルオロメチルエチル)ノルボルネン20 gを
 THF 40 gに溶解、窒素気流下70℃まで加熱した。
 そこへ重合開始剤V-65(和光純薬工業製)2.0 g
 を添加、そのまま6時間攪拌した。室温まで放置したの
 ち反応液にヘキサン300 mlを添加、析出した樹脂を
 回収した。得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、※50 【化83】

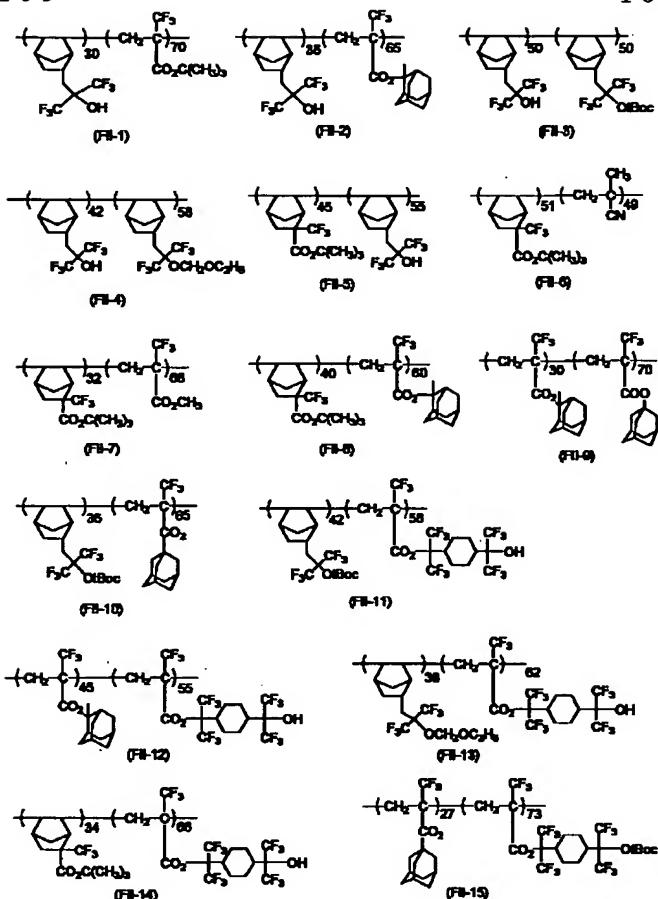
※再度ヘキサンを添加して未反応モノマーおよびオリゴマ
 ー成分を除去し、本発明に使用の樹脂(FII-1)を得た。

【0307】合成例(4)と同様の方法で、下記構造の
 樹脂(FII-1)～(FII-24)を合成した。また得られた樹脂についてGPCにて分子量測定を行
 い、下記の結果を得た。

【0308】

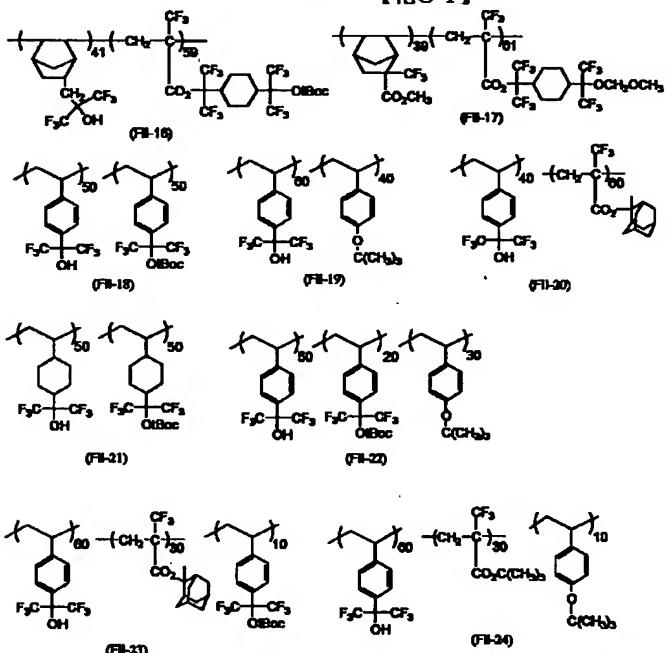
105

106



【0309】

* * 【化84】



【0310】

* * 【表1】

表1

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量1000以下の オゴマ含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	18500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14800	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5

【0311】合成例(5) 樹脂(k-1)の合成

日本曹達製VP15000(100g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなつたことを確認した後、エチルビニルエーテル(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.03g)を添加、反応を停止させ、水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有する樹脂k-1(30%PGMEA溶液)を得た。

【0312】合成例(5)と同様の方法で、表2に示す樹脂(k-2)～(k-15)を合成した。以下に上記樹脂(k-1)～(k-15)の組成比、分子量を示す。

【0313】

【表2】

表2

樹脂	分子量	組成比 (単位は化18に対応)
k-1	17,000	40/60
k-2	17,000	27/73
k-3	17,000	23/77
k-4	17,000	35/65
k-5	17,000	20/80
k-6	17,000	35/55/10
k-7	17,000	27/63/10
k-8	17,000	18/72/10
k-9	17,000	30/60/10
k-10	17,000	20/76/5
k-11	12,000	70/30
k-12	13,000	10/60/30
k-13	14,000	15/60/25
k-14	17,000	35/65
k-15	17,000	30/10/60

【0314】<樹脂(D)>以下、実施例で使用される樹脂(D)の構造、分子量及び分子量分布を示す。

【0315】

【化85】

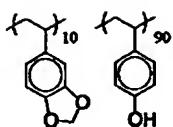
109

110

Mw

Mw/Mn

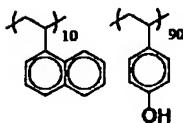
P-1



17000

2.15

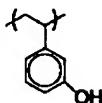
P-2



16000

2.30

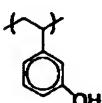
P-3



19000

2.2

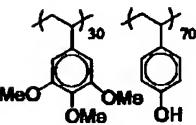
P-4



12000

1.2

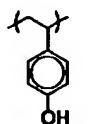
P-5



21000

2.1

P-6



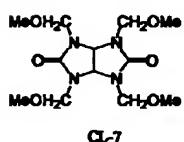
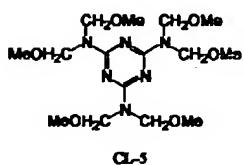
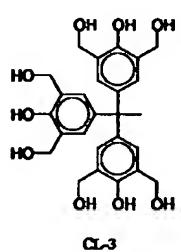
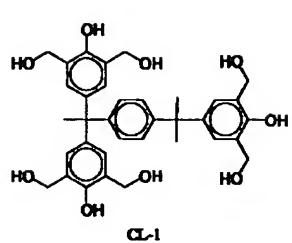
6000

1.2

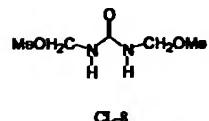
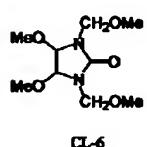
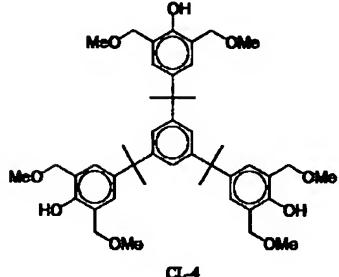
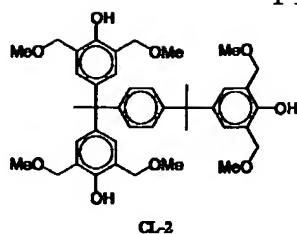
日本曹達VP-5000

【0316】<架橋剤(E)>以下、実施例で使用される架橋剤の構造を示す。 *【0317】
*【化86】

111



112



【0318】〔実施例1～27及び比較例1〕

<レジスト調整>下記表3に示す成分を溶解させ固形分

濃度1.2重量%の溶液を調整し、これを0.1μmのテ

フロンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過 30 【表3】

してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レ*

*ジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表4に示した。

【0319】

113

表3

114

実施例	樹脂(B) (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性 剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	(C)成分 (g)
1	(1)	I-1(0.4)	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—
2	(2)	I-3(0.3)	TMEA (0.02)	W-1	A1 =100	—
3	(3)	I-5(0.3)	TPSA (0.02)	W-2	A1 =100	—
4	(4)	I-6(0.3)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 =80/20	—
5	(5)	I-13(0.6)	TOA (0.03)	W-3	A2/B1 =90/10	—
6	(6)	I-14(0.3) z33(0.15)	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 =90/10	LCB (1)
7	(7)	I-1(0.05) z31(0.3) z33(0.15)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 =50/50	—
8	(8)	I-16(0.5)	DBN (0.02)	W-4	A1/B1 =90/10	—
9	(9)	I-21(0.1) z3(0.2)	TPI (0.03)	W-1	A5/B2 =90/10	—
10	(10)	I-25(0.2) z34(0.2)	TPI (0.02)	W-1	A1/B1 =95/5	—
11	(11)	IB-1(0.1) z1(0.05) z26(0.1)	DIA (0.02)	W-2	A1/B1 =90/10	—
12	(12)	IC-1(0.3) z33(0.15)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W-2	A1/B1 =95/5	—
13	(13)	I-23(0.3) z14(0.1)	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 =95/5	—
14	(14)	I-27(0.2) z21(0.3) z33(0.075)	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 =95/5	—
15	(15)	I-18(0.2) z7(0.05) z2(0.1)	DIA (0.02)	W-4	A1/B1 =80/20	—

【0320】

* * 【表4】

115
表3(続き)

116

実施例	樹脂(B) (10g)	酸発生剤 (g)	塩基性 化合物(g)	界面活性 剤 (0.03g)	溶剤 (重量比)	(C)成分 (g)
16	(16)	I-28(0.1) z33(0.2)	TPA (0.01)	W-4	A1 =100	—
17	(17)	IB-5(0.1) z33(0.2)	TPI (0.03)	W-4	A1 =100	—
18	(18)	IC-2(0.2) z22(0.2)	DCMA (0.01)	W-4	A1 =100	—
19	(19)	I-31(0.3) z29(0.1) z35(0.2)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 =95/5	—
20	(20)	I-34(0.2) z17(0.2)	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 =95/5	—
21	(21)	IB-4(0.2) z32(0.2)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 =95/5	—
22	(22)	IC-3(0.5) z8(0.1)	DIA(0.01) HAP(0.01)	W-1	A1/B1 =80/20	—
23	(23)	I-1(0.4) z33(0.15)	TPSA (0.02)	W-2	A1/B1 =90/10	—
24	(24)	I-2(0.1) z5(0.15)	HEP (0.01)	W-2	A3/B2 =80/20	—
25	(25)	I-5(0.15) z13(0.15)	DIA (0.02)	W-3	A2/B1 =90/10	—
26	(26)	I-1(0.7) z12(0.1)	DIA (0.03)	W-3	A4/B1 =90/10	—
27	(27)	I-22(0.1) z33(0.2)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 =50/50	LCB (1)
比較例 1	(1)	z38(0.4)	DBN (0.02)	W-1	A1 =100	—

【0321】以下、各表における略号は次の通りである。

DBN ; 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

TPI ; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA ; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP ; N-ヒドロキシエチルビペリジン

DIA ; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

DCMA ; ジクロヘキシルメチルアミン

TPA ; トリベンチルアミン

TOA ; トリー-*n*-オクチルアミン

HAP ; ヒドロキシアンチビリン

TBAH ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA ; トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

【0322】W-1 ; メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2 ; メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3 ; ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系)

W-4 ; トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0323】A1 ; プロピレンギコールメチルエーテルアセテート

A2 ; 2-ヘプタノン

A3 ; エチルエトキシプロピオネット

A4 ; チロラクトン

* A5 ; シクロヘキサン

B1 ; プロピレンギコールメチルエーテル

B2 ; 乳酸エチル

【0324】LCB ; リトコール酸セーブル

尚、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合は重量比である。

30 【0325】<レジスト評価>スピンコーナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にプリューワーサイエンス社製反射防止膜DUV-42を600オングストローム均一に塗布し、100°Cで90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190°Cで240秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピンコーナーで塗布し120°Cで90秒乾燥を行い0.30μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーステッパー(ISI 社製 NA=0.6)で露光し、露光後直ぐに120°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリソスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【0326】(1) 感度

0.15μmの1/1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を表す。

(2) 解像力

0.15μmの1/1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義し

*50 た。

117

【0327】(3)プロファイル

0.15μmの1/1ラインアンドスペースのラインのプロファイルを走査型顕微鏡で観察し、矩形なプロファイルを○、僅かなテーパー形状や少し裾引き形状のプロファイルを△、完全なテーパー形状や完全な裾引き形状のプロファイルを×と評価した。

【0328】

【表5】

表4

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μm)	プロファイル
1	12	0.120	○
2	14	0.125	○
3	12	0.125	○
4	13	0.125	○
5	15	0.120	○
6	13	0.125	○
7	14	0.125	○
8	14	0.120	○
9	12	0.125	○
10	15	0.125	○
11	13	0.120	○
12	15	0.125	○
13	14	0.125	○
14	14	0.120	○
15	13	0.120	○
16	12	0.120	○
17	12	0.125	○
18	15	0.120	○
19	14	0.125	○
20	15	0.120	○
21	12	0.120	○
22	13	0.125	○
23	15	0.120	○
24	14	0.125	○
25	12	0.120	○
26	15	0.120	○
27	13	0.125	○
比較例1	38	0.14	△

118

【0329】表4より、実施例1～27のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れることが明らかである。

【0330】〔実施例28～40及び比較例2〕

〔レジスト調製〕下記表5に示した成分を表5に示す溶剤に溶解させ、これを0.1μmのテフロンフィルターによりろ過して、固体分濃度14重量%のポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表6に示した。

10

【0331】

【表6】

20

30

119

120

表6 K/Fポジレジスト組成物

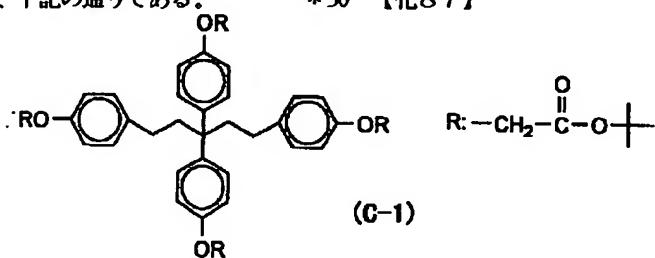
実験例	硬化剤(g)	樹脂(10g)	塩基性化合物(g)	界面活性剤(0.03g)	溶剤(重量比)	溶解阻止剤(g)
28	I-1(0.5)	k-1	DBN(0.03)	W-1	A1 =100	
29	I-3(0.3)	k-3	TPA(0.03)	W-1	A1 =100	
30	I-5(0.3) z4(0.1)	k-4	TPSA(0.1)	W-2	A1 =100	
31	I-11(0.4) z1(0.05)	k-8	HEP(0.02)	W-2	A3/B1 =80/20	
32	I-13(0.4) z15(0.2)	k-8	DIA(0.05)	W-3	A2/B1 =80/10	
33	I-12(0.4) z12(0.3)	k-10	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 =80/10	
34	I-1(0.2) z5(0.2)	k-11	TPA(0.01)	W-4	A1/B1 =80/50	
35	I-1(0.3) z22(0.1)	k-1/k-12 (50/50)	TOA (0.005)	W-4	A1/B1 =80/10	
36	I-1(0.3) z28(0.2)	k-12/k-13 (50/50)	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 =80/10	
37	I-5(0.2) z26(0.5)	k-15	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 =85/5	
38	I-1(0.1) z5(0.1) z7(0.05)	k-1/k-8 (70/30)			A1/B1 =80/10	
39	I-22(0.2)	k-12	DBN(0.002)	W-2	A1/B1 =85/5	C-2(1)
40	I-25(0.35)	PHS	HAP(0.01)	W-1	A1/B1 =85/5	C-1(2)
比較例2	z36(0.5)	k-1	DBN(0.03)	W-1	A1 =100	

PHS:p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製 VP-8000)

【0332】表5に於ける溶解阻止化合物、(C-1) * 【0333】

及び(C-2)の構造は、下記の通りである。

*30 【化87】



【0334】

【化88】

122

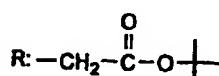
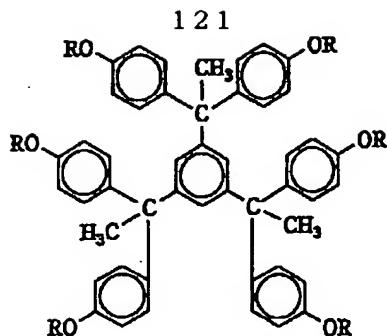
解像力、及びプロファイルを評価した。

【0336】

【表7】

表6 (KrFポジ)

実施例	感度 (mJ/cm²)	解像力 (μm)	プロファイル
28	17	0.135	○
29	14	0.130	○
30	18	0.130	○
31	18	0.135	○
32	11	0.130	○
33	14	0.135	○
34	15	0.130	○
35	13	0.130	○
36	13	0.135	○
37	16	0.135	○
38	17	0.130	○
39	18	0.135	○
40	14	0.130	○
比較例2	>100 画像形成せず	—	—



(C-2)

10

【0335】<レジスト評価>調製したポジ型レジスト溶液を、スピンドルコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.5 μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマーレーザーステッパー(NA=0.63)を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23°C下60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後、乾燥し、ラインパターンを形成し、実施例1と同様に感度、

20 20 【0337】表6より、実施例28~40のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れることが明らかである。

【0338】【実施例41~52及び比較例3】

<レジスト調製>下記表7に示した組成物を混合し、0.1 μmのテフロンフィルターによりろ過して固形分濃度12重量%のネガ型レジスト溶液を調製した。調製したネガ型レジスト溶液につき実施例28と同様の方法で評価を行い、結果を表8に示した。

【0339】

【表8】

123

表8 KrFネガレジスト組成物

実施例	酸発生剤 (g)	樹脂 (10g)	堿基性 化合物(g)	界面活性 剤(0.03g)	溶剤 (重量比)	架橋剤 (g)
41	I-1(0.5)	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1 =100	CL-1(2)
42	I-3(0.3)	P-2	TPI (0.03)	W-1	A1 =100	CL-2(3)
43	I-5(0.3) z4(0.1)	P-3	TDA (0.005)	W-2	A1 =100	CL-3(2.5)
44	I-11(0.4) z1(0.05)	P-4	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 =80/20	CL-4(3)
45	I-13(0.6) z15(0.2)	P-5	DBN (0.02)	W-3	A2/B1 =80/10	CL-5(1.5)
46	I-12(0.4) z12(0.3)	P-6	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 =80/10	CL-6(3)
47	I-1(0.2) z5(0.2)	P-1	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 =50/50	CL-7(2.5)
48	ID-1(0.2) z22(0.1)	P-2/P-6 (80/20)	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 =80/10	CL-8(2.5)
49	ID-1(0.2) z23(0.2)	P-3	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 =80/10	CL-9(2)
50	I-5(0.2) z26(0.5)	P-4	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 =85/5	CL-10(1)
51	I-1(0.1) z5(0.1) z7(0.05)	P-5	HAP (0.01)	W-1	A1/B1 =80/10	CL-1(2.5)
52	I-22(0.2)	P-6	DBN (0.002)	W-2	A1/B1 =85/5	CL-10(2.5)
比較例3	z31(0.4)	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1 =100	CL-1(2)

【0340】

【表9】

表8 (KrFネガ)

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μm)	プロファイル
41	14	0.130	○
42	15	0.130	○
43	14	0.135	○
44	18	0.130	○
45	17	0.130	○
46	13	0.135	○
47	11	0.130	○
48	15	0.135	○
49	14	0.130	○
50	16	0.130	○
51	14	0.135	○
52	13	0.130	○
比較例3	>100 図像 形成せず	-	-

【0341】表8より、実施例41～52のネガ型レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れることが明らかである。

【0342】【実施例53～65及び比較例4】

<レジスト調製>実施例28～40及び比較例2と同様に、表9に示した成分を表9に示す溶剤に溶解させ、これを0.1 μmのテフロンフィルターによりろ過して、固形分濃度1.2重量%のポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評*50

*値を行い、結果を表9に示した。

【0343】<レジスト評価>調製したポジ型レジスト溶液を、スピンドルコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.3 μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィー装置（加速電圧100 keV）で照射し、照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後、乾燥し、ラインパターンを形成し、感度、解像力で0.10 μmの1/1ラインアンドスペースとする以外は、実施例1と同様に感度、解像力、及びプロファイルを評価した。

【0344】

【表10】

125

表9 (EBポジ)

実施例	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル
53	2.5	0.10	○
54	4.0	0.10	○
66	1.3	0.08	○
56	3.1	0.10	○
57	2.8	0.08	○
58	2.5	0.08	○
59	3.8	0.08	○
60	4.4	0.10	○
61	4.1	0.08	○
62	3.9	0.10	○
63	2.9	0.10	○
64	3.3	0.08	○
65	3.7	0.08	○
比較例4	10.3	0.14	△

【0345】表9より、実施例53～65のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れることが明らかである。

【0346】〔実施例66～77及び比較例5〕

<レジスト調製>実施例41～52及び比較例3と同様に、前記表7に示した成分を溶剤に溶解し、0.1 μm のテフロンフィルターによりろ過して固形分濃度12重量%のネガ型レジスト溶液を調製した。調製したネガ型レジスト溶液につき、実施例53と同様の方法で評価を行い、結果を表10に示した。

【0347】

【表11】

10

126

表10 (EBネガ)

実施例	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル
66	3.1	0.08	○
67	3.5	0.08	○
68	2.8	0.10	○
69	4.1	0.08	○
70	3.8	0.10	○
71	3.5	0.10	○
72	3.8	0.08	○
73	2.4	0.08	○
74	3.0	0.10	○
75	2.8	0.08	○
76	4.5	0.08	○
77	4.1	0.10	○
比較例5	12.4	0.15	△

【0348】表10より、実施例66～77のネガ型レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れることが明らかである。

【0349】〔実施例78～101及び比較例6〕

<レジスト調製>下記表11に示した成分を表11に示す溶剤に溶解させ、これを0.1 μm のテフロンフィルターによりろ過して、固形分濃度10重量%のポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表12に示した。

【0350】

【表12】

127

表11

実施例	酸発生剤(g)	樹脂(10g)	塩基性化合物(g)	界面活性剤(0.03g)	溶剤(重量比)
78	I-1(0.2)	FII-1	DIA(0.02)	W-1	A1=100
79	I-3(0.3)	FII-2	TPI(0.01)	W-1	A1=100
80	I-5(0.3) z4(0.1)	FII-3	TOA (0.005)	W-2	A1=100
81	I-11(0.3) z1(0.05)	FD-4	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 =80/20
82	I-13(0.4) z15(0.2)	FII-5	DBN (0.02)	W-3	A2/B1 =90/10
83	I-12(0.2) z12(0.1)	FII-6	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 =80/10
84	I-1(0.2) z5(0.2)	FII-7	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 =50/50
85	IB-1(0.3) z22(0.1)	FII-8	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 =80/10
86	IC-1(0.3) z28(0.2)	FII-9	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 =80/10
87	I-5(0.2) z28(0.2)	FD-10	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 =85/5
88	I-1(0.1) z5(0.1) z7(0.05)	FII-11	HAP (0.01)	W-1	A1/B1 =80/10
89	I-22(0.2)	FII-12	DBN(0.015)	W-2	A1/B1 =95/5
90	I-1(0.5)	FD-13	DIA(0.02)	W-1	A1/B1 =85/5
91	I-2(0.3)	FII-14	TPI(0.01)	W-1	A1/B1 =95/5
92	I-5(0.3) z4(0.1)	FII-15	TOA (0.005)	W-2	A1/B1 =80/20
93	I-11(0.3) z1(0.05)	FII-16	HEP (0.02)	W-2	A1=100
94	I-13(0.4) z15(0.2)	FII-17	DBN (0.02)	W-3	A1=100
95	I-12(0.4) z12(0.3)	FII-18	DCMA (0.03)	W-4	A1=100
96	I-1(0.2) z22(0.2)	FII-19	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 =85/5
97	IB-1(0.3) z38(0.1)	FII-20	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 =85/5
98	IC-1(0.3) z28(0.2)	FII-21	TBAH (0.015)	W-4	A1/B1 =95/5
99	I-5(0.2) z26(0.5)	FII-22	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 =80/20
100	I-1(0.1) z5(0.1) z7(0.05)	FII-23	HAP(0.01)	W-1	A1/B1 =80/10
101	I-22(0.2) z31(0.05)	FII-24	DBN(0.015)	W-2	A3/B2 =80/20
比較例 6	z36(0.2)	FII-1	DIA(0.02)	W-1	A1=100

【0351】<レジスト評価>調製したポジ型レジスト溶液を、スピンドルコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°Cで90秒間真空密着型ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.1 μmのレジスト膜を形成させた。得られたレジスト膜に対し、157 nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500（リソテックジャパン製）を用いて露光し、露光後すぐに120°C、90秒間ホットプレートで加熱した。2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C下60秒現像し、純水で30秒リーンスした後、乾燥し、大バターンが解像する露光量を感度とした。

【0352】

【表13】

130

【0353】表12より、実施例78～101のネガ型レジスト組成物は、感度が優れることが明らかである。

【0354】

【発明の効果】本発明に係わる化学増幅系レジスト組成物は、感度、解像力、及びプロファイルが優れる。

129 表12 (VUVポジ)	
実施例	感度 (mJ/cm ²)
78	3.1
79	3.3
80	3.0
81	2.2
82	2.4
83	3.2
84	2.9
85	3.8
86	3.2
87	2.5
88	2.7
89	2.6
90	2.7
91	2.6
92	3.6
93	2.8
94	2.7
95	3.4
96	3.5
97	2.4
98	3.0
99	2.8
100	2.8
101	3.3
比較例6	7.0

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 F 232/04		C 08 F 232/04	
C 09 K 3/00		C 09 K 3/00	K
G 03 F 7/038	6 0 1	G 03 F 7/038	6 0 1
	7/039	7/039	6 0 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04
AC08 AD01 AD03 BE07 BG00
CB08 CB14 CB17 CB41 CC03
CC04 CC17 CC20 FA17
4H006 AA01 AB40 AB76
4J100 AB04 AL08P AL08Q AL08R
AL08S AR09P AR11P AR11Q
AR11R AR32Q AR32R BA02P
BA03 BA03P BA03Q BA03R
BA03S BA11P BA11Q BA11R
BA11S BA15P BA15Q BA16R
BC03R BC04P BC04Q BC04R
BC04S BC07P BC07Q BC07R
BC09P BC09Q BC09R BC09S
BC53P BC53Q BC53S CA01
CA04 CA05 CA06 FA03 FA19
JA38